



Untersuchung von Einflussfaktoren auf die Katalysatordeaktivierung bei der Methanierung biogener Synthesegase

von

Kevin Oliver Novosel

Als Diplomarbeit der Kommission zur Abhaltung der dritten Diplomprüfung der
Studienrichtung Wirtschaftsingenieurwesen – Maschinenbau an der Technischen Universität
Graz über das Institut für Wärmetechnik vorgelegt.

Betreuer

Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Kienberger, Fa. Agnion Highterm Research

Begutachter

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. René Rieberer

Graz, September 2013

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtliche und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am 16.09.2013

(Kevin Oliver Novosel)

Kurzfassung

Bei der hier vorliegenden Diplomarbeit geht es um die Untersuchung von Einflussfaktoren auf die Katalysatordeaktivierung bei der Methanierung biogener Synthesegase. Dabei wird Synthesegas, welches mit einem allothermen Wirbelschichtvergaser hergestellt wurde, auf den Katalyseprüfstand geleitet. Das Synthesegas ist im Durchschnitt mit 4,2 g/Nm³ Teer, 10 ppm Schwefelwasserstoff und 1 ppm organischem Schwefel beladen. Die erste Stufe des Katalyseprüfstands besteht aus einem Metalloxid-Schwefelwasserstoffadsorber. Danach strömt das Gas über den Gasreinigungsreaktor, in welchem sich Nickeloxid befindet. Hier findet parallel zur exothermen Methanierungsreaktion die katalytische Teerreinigung statt. Die letzte Stufe des Katalyseprüfstands bildet der Methanierungsreaktor, welcher ebenfalls mit Nickeloxid befüllt ist. Er dient zur Einstellung des Gleichgewichts der bei der Methanierung ablaufenden Reaktionen um eine optimale CH₄-Ausbeute zu erzielen. Sowohl im Gasreinigungs- als auch im Methanierungsreaktor befindet sich jeweils ein axial verschiebbares Thermoelement, um während der Dauer der Versuche in regelmäßigen Abständen Temperaturprofile zu erstellen. Des Weiteren kann die Gaszusammensetzung sowie der Schwefelwasserstoffgehalt nach dem Vergaser und nach den Reaktoren gemessen werden. Zur Ermittlung des Teergehalts werden SPA-Proben nach dem Vergaser bzw. nach dem Gasreinigungsreaktor genommen. Der spezifische Katalysatorverbrauch wird mithilfe besagter Temperaturprofile ermittelt. Durch Wandern und Absinken des durch die Methanierungsreaktion hervorgerufenen Temperaturpeaks kommt es zu einem „Flächenverlust“ zwischen den Temperaturprofilen, mit dessen Hilfe die Katalysatordeaktivierung ermittelt wird. In Versuchsgruppe 1 wird durch Beheizen des Reaktors versucht, die Deaktivierung hinauszuzögern. In der zweiten Gruppe wird durch Verwendung verschiedener Metalloxide zur Entschwefelung der Einfluss von Schwefel getestet. Bei Versuchsgruppe 3 wird die Reaktorgeometrie hin zu einem kürzeren, aber dafür breiteren Reaktor geändert. Letztendlich werden in Versuchsgruppe 4 zwei weitere Katalysatortypen getestet. Es kann gezeigt werden, dass durch zusätzliches Beheizen des Reaktors die Deaktivierung nicht positiv beeinflusst werden kann. Jedoch kann durch Entschwefeln des Synthesegases der spezifische Katalysatorverbrauch gesenkt werden. Der gleiche Effekt kann durch die geänderte Reaktorgeometrie beobachtet werden. In Versuchsgruppe 4 sticht besonders ein Katalysatortyp hervor, welcher zwar stark schwefelabhängig zu sein scheint, aber in Verbindung mit Entschwefelung Optimierungspotential aufweist. Ähnliches wie bei der Deaktivierung kann beim Teerumsatz beobachtet werden. Zu Durchbrüchen kommt es nur in Versuchsgruppe 1 bzw. bei einem anderen Katalysatortyp in Versuchsgruppe 4.

Abstract

The present diploma thesis deals with the investigation of influencing factors on the catalyst deactivation during the methanation of biogenous syngas. Thereby the syngas, which is produced by allothermal biomass gasification, is used in a catalysis test rig. Averagely the syngas is loaded with 4,2 g/Nm³ tar, 10 ppm hydrogen sulfide and 1 ppm organic sulfide. The first step of the catalysis test rig is the hydrogen sulfide adsorber. This is an isothermal heated reactor, which is filled with zinc oxide, zinc oxide/copper oxide or zinc oxide/nickel oxide assortments to desulfurize the syngas. After that the gas flows through the gas cleaning reactor, in which nickel oxide is located. Parallel to the exothermic methanation reaction the catalytic tar reforming takes place here. The last step of the catalytic test rig is formed by the methanation reactor, which one is also filled with nickel oxide. It is used for adjustment of the equilibrium of the during the methanation running reactions to reach an optimal CH₄ gain. For this purpose the reactor can be cooled with air. Both in the gas cleaning reactor and in the methanation reactor always an axial movable thermocouple is located to create temperature profiles in constant intervals during the duration of the experiments. Additionally the gas composition and the hydrogen sulfide concentration after the gasifier and the reactors can be measured. For the determination of the tar concentration SPA tests after the gasifier and the gas cleaning reactor are taken. The specific catalyst consumption is calculated by means of the explained temperature profiles. Through the experiment the through the methanation caused temperature peak moves to the back of the reactor. Furthermore the temperature at this peak is getting permanent colder. As a result of this it comes to an "area loss" between the temperature profiles, whereby it is used to calculate the catalyst deactivation. In test group 1, in which one the hydrogen sulfide adsorber not yet is installed, it is tried through influencing the reactor temperature with heating tapes to delay the catalyst deactivation. In the second group the influence of sulfur with using different metal oxides to desulfurize the syngas is tested. In test group 3 the reactor geometry is changed to a shorter, but wider reactor. This causes a reduction of the flow velocity and with this it is tried to delay the catalyst deactivation. Finally in test group 4 two more catalyst types are tested. It can be shown that additional heating of the reactor does not influence positively the deactivation. But the specific catalyst consumption can be lowered through desulfurization of the syngas. The same effect can be observed through the change of the reactor geometry. Also interesting results are delivered by the fourth test group. Especially one catalyst type stands out, which one seems to be very sulfur depending, but in connection with desulfurization it shows potential for optimization. Results of the deactivation are similar to the results of tar turnover. Only in test group 1 and with another catalyst type of test group 4 breakouts happened.

Vorwort

Die hier vorliegende Diplomarbeit wurde am Institut für Wärmetechnik der Technischen Universität Graz im Rahmen der Forschungszusammenarbeit mit der Firma Agnion Highterm Research erstellt.

An dieser Stelle möchte ich mich besonders bei meinem Betreuer Herrn Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Kienberger bedanken, auf dessen Rat und Unterstützung ich mich während meiner Arbeit stets verlassen konnte. Weiterer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. Dr.techn. René Rieberer, der diese Arbeit ermöglicht hat.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dipl.-Ing. Christian Zuber, Herrn BSc Peter Loidolt, Herrn Dieter Plautz und dem Werkstättenpersonal, die mich im Zuge meiner Arbeit unterstützt haben.

Besonderer Dank gebührt meinen Eltern, die mir das Studium erst ermöglicht und mich in allen Situationen unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung.....	3
3. Theoretischer Hintergrund – Stand der Technik im Bereich Gasreinigung und Methanierung.....	5
3.1. Schwefel-Abtrennung.....	6
3.2. Teer-Abtrennung	9
3.2.1 Entstehung und Klassifizierung der Teere	9
3.2.2 Teerreinigung.....	11
3.3. Methanierung.....	14
3.4. Katalysatorvergiftungsmechanismen.....	20
4. Versuchsaufbau	25
4.1. Allotherme Wirbelschichtvergasungsanlage.....	28
4.2. Katalyseprüfstand	30
4.2.1 Schwefeladsorber	31
4.2.2 Reaktor zur Gasreinigung.....	32
4.2.3 Methanierungsreaktor	33
4.2.4 Aktivierung des Katalysators.....	34
4.2.5 Eingesetzte Katalysatoren.....	35
4.3. Verwendete Messtechnik	35
4.3.1 Ermittlung der Permanentgaskonzentration	35
4.3.2 Ermittlung der H ₂ S-Konzentration	36
4.3.3 Ermittlung der organischen Schwefelkonzentration	36
4.3.4 Ermittlung der Teer-Spezies.....	36

5. Experimenteller Teil	38
5.1. Versuchsbedingungen Synthesegas	38
5.2. Versuchsdurchführung	45
5.2.1 Ermittlung der Deaktivierung	48
5.2.2 Teerumsatz.....	51
5.3. Diskussion der Versuche	53
5.3.1 Versuchsgruppe 1	53
5.3.2 Versuchsgruppe 2	65
5.3.3 Versuchsgruppe 3	75
5.3.4 Versuchsgruppe 4	82
6. Zusammenfassung und Ausblick	88
6.1. Katalysatordeaktivierung	88
6.2. Teerumsatz	88
6.3. Ausblick	90
Literaturverzeichnis	91

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Biomasseheizkraftwerk in Güssing (vgl. Hofbauer, et al. [1]).....	1
Abbildung 3-1: Prozessschritte der SNG-Erzeugung (vgl. Kienberger [2])	5
Abbildung 3-2: Phasengleichgewicht H ₂ S-Adsorption an ZnO als Funktion des Wasseranteils im Synthesegas (vgl. Kienberger [8])	7
Abbildung 3-3: Phasengleichgewicht H ₂ S-Adsorption an ZnO als Funktion der Adsorptionstemperatur (siehe Kienberger [8])	8
Abbildung 3-4: Funktionsskizze eines physikalischen Wäschers	12
Abbildung 3-5: Einfluss der Reaktionstemperatur der Methanierungsreaktion auf die Gleichgewichtszusammensetzung (vgl. Kienberger [2]).....	15
Abbildung 3-6: Zusammenhang zwischen Reaktionsdruck und -temperatur der Methan- Synthese bei verschiedenen Wasserstoffumsätzen (vgl. Kienberger [2])	16
Abbildung 3-7: H ₂ /CO-Einfluss auf Gleichgewichtszusammensetzung (Kienberger [2]).....	17
Abbildung 3-8: Kohlenstoffgrenzen im Dreiecksdiagramm (vgl. Kienberger [2])	19
Abbildung 3-9: Formen der Kohlenstoffablagerung (vgl. Seemann [20])	23
Abbildung 4-1: Bild des gesamten Versuchsaufbaus	25
Abbildung 4-2: vereinfachtes Fließschema der gesamten Anlage (nach Kienberger [2] angepasst)	27
Abbildung 4-3: Fließschema der Vergasungsanlage (nach Kienberger [2] angepasst)	29
Abbildung 4-4: Fließschema des Katalyseprüfstands (nach Kienberger [2] angepasst)	30
Abbildung 4-5: Zeichnung des Schwefeladsorbers	31
Abbildung 4-6: adiabate, quasi-adiabate und gekühlte Reaktor-Betriebsweise	32
Abbildung 4-7: Zeichnung Gasreinigungsreaktor (links L/D = 23,2; rechts L/D = 2,5)	33
Abbildung 4-8: Zeichnung des Methanierungsreaktors	34
Abbildung 4-9: Messaufbau für die SPA-Methode (vgl. Brage und Yu [27]).....	37
Abbildung 5-1: vereinfachtes Fließschema des Katalyseprüfstands	38
Abbildung 5-2: mittlere Zusammensetzung des feuchten Synthesegases in Vol%	40
Abbildung 5-3: zeitlicher Verlauf der trockenen Synthesegaszusammensetzung in Vol%....	40
Abbildung 5-4: Abhängigkeit der Teerbeldadung von den Vergasungsbedingungen t, p und σ (Kienberger [2])	41
Abbildung 5-5: Typische Teerbeladung Synthesegas	42

Abbildung 5-6:	zeitlicher Verlauf des Schwefelwasserstoffanteils im Synthesegas	43
Abbildung 5-7:	Alloth. Wasserdampfvergasung im CHO-Dreiecksdiag. (Kienberger [2])	44
Abbildung 5-8:	Trockene Gaszusammensetzung nach dem Methanierungsreaktor	47
Abbildung 5-9:	Temperaturprofil über die Reaktorlänge (Versuch 9, siehe Kapitel 5.2).....	48
Abbildung 5-10:	Ausreißer bei einem Temperaturprofil.....	50
Abbildung 5-11:	Verlauf des Teerumsatzes	52
Abbildung 5-12:	Temperaturprofile Versuch 2	54
Abbildung 5-13:	Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 2	55
Abbildung 5-14:	Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 2.....	55
Abbildung 5-15:	Temperaturprofile Versuch 3	56
Abbildung 5-16:	Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 3.....	57
Abbildung 5-17:	Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 3.....	57
Abbildung 5-18:	Vergleich der Aktivitätsverluste Versuche 2 und 3	58
Abbildung 5-19:	Temperaturprofile Versuch 4	59
Abbildung 5-20:	Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 4.....	59
Abbildung 5-21:	Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 4.....	60
Abbildung 5-22:	Temperaturprofile Versuch 5	60
Abbildung 5-23:	zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 5	61
Abbildung 5-24:	Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 5.....	61
Abbildung 5-25:	Vergleich der Aktivitätsverluste Versuche 4 und 5	62
Abbildung 5-26:	Temperaturprofile Versuch 6	63
Abbildung 5-27:	Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturprofils Versuch 6	63
Abbildung 5-28:	Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 6.....	64
Abbildung 5-29:	Verlauf der Teerumsätze der Versuchsgruppe 1.....	65
Abbildung 5-30:	Temperaturprofile Versuch 7	66
Abbildung 5-31:	Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 7	66
Abbildung 5-32:	Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 7.....	67
Abbildung 5-33:	Zeitlicher Verlauf des H ₂ S-Anteils im Synthesegas Versuch 7	67
Abbildung 5-34:	Temperaturverteilung im Schwefeladsorber	68
Abbildung 5-35:	Temperaturprofile Versuch 8	69
Abbildung 5-36:	Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 8	69
Abbildung 5-37:	Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 8.....	70
Abbildung 5-38:	Zeitlicher Verlauf des H ₂ S-Anteils im Synthesegas Versuch 8	70
Abbildung 5-39:	Reduktion von Kupferoxid zu metallischem Kupfer	71
Abbildung 5-40:	Temperaturprofile Versuch 16	72
Abbildung 5-41:	Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 16.....	72

Abbildung 5-42: Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 16.....	73
Abbildung 5-43: Zeitlicher Verlauf des H ₂ S-Anteils im Synthesegas Versuch 16	73
Abbildung 5-44: Verlauf der Teerumsätze der Versuchsgruppe 2.....	74
Abbildung 5-45: Vergl. Versuchsgr. 1 (Versuch 2 und 3) mit Gr. 2 (Versuch 7 und 16).....	75
Abbildung 5-46: Temperaturprofile Versuch 9	76
Abbildung 5-47: Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 9.....	77
Abbildung 5-48: Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 9.....	77
Abbildung 5-49: Temperaturprofile Versuch 10	78
Abbildung 5-50: Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 10.....	78
Abbildung 5-51: Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 10.....	79
Abbildung 5-52: Vergl. der Versuchsgr. 1 (Versuche 2 und 3), 2 (Vers. 7) und 3 (Vers. 9)	80
Abbildung 5-53: radiale Temperaturprofile Versuch 9 oben, mitte und unten.....	81
Abbildung 5-54: Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 12.....	82
Abbildung 5-55: Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 12.....	83
Abbildung 5-56: Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 13.....	83
Abbildung 5-57: Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 13.....	84
Abbildung 5-58: Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 14.....	84
Abbildung 5-59: Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 14.....	85
Abbildung 5-60: Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 15.....	85
Abbildung 5-61: Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 15.....	86
Abbildung 5-62: Vergleich der Katalysatortypen	86
Abbildung 5-63: Verlauf der Teerumsätze Versuchsgruppe 4	87
Abbildung 6-1: Teerbeladungen vor und nach Gasreinigungsreaktor und Teerumsatz	89

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Einteilung der Teere nach ECN-Klassen (vgl. Bergman, et al. [13]).....	11
Tabelle 3-2: Katalysatordeaktivierungsmechanismen (vgl. Bartholomew [9]).....	20
Tabelle 3-3: Mechanismen der Kohlenstoffentstehung (vgl. Seemann [20])	23
Tabelle 4-1: Daten der verwendeten Katalysatoren	35
Tabelle 5-1: Vergasungsparameter	39
Tabelle 5-2: Leit-Teerbestandteile im Synthesegas.....	41
Tabelle 5-3: Zusammenfassung der wichtigsten Synthesegasdaten	45
Tabelle 5-4: Versuchsmatrix.....	46
Tabelle 5-5: Zusammensetzung des feuchten Gases nach dem Methanierungsreaktor.....	47
Tabelle 5-6: Teerbelastung vor und nach dem Gasreinigungsreaktor.....	53
Tabelle 5-7: spezifischer Katalysatorverbrauch Σ bei Versuch 2 und 3.....	58

Abkürzungsverzeichnis

BTX	Aromatische Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol und Xylol
ECN	Energy Research Centre of the Netherlands
FC	Fixed Carbon
FID	Flammenionisationsdetektion
GC	Gaschromatograph
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
MS	Massenspektroskopie
PAK	Poly-Aromatische Kohlenwasserstoffe
SPA	Solid Phase Adsorption

Indizes:

A	Fläche des axialen Reaktorprofils [cm^2]
ΔH_R	Reaktionsenthalpie [kJ/mol]
FV	Flächenverlust [%]
m	Masse [kg]
\dot{m}	Massenstrom [kg/h]
\dot{Q}	Wärmeleistung [kW]
Σ	Spezifischer Katalysatorverbrauch [g/Nm^3]
σ	Dampfzahl [-]
t	Zeit [h]
V	Volumen [m^3]
\dot{V}	Volumenstrom [m^3/h]
W	Beladung [g/Nm^3]
x_D	Dampfmenge [$\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{Brennstoff}}$]
$x_{\text{H}_2\text{O},\text{min}}$	minimaler Dampfbedarf [$\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{Brennstoff}}$]
X	Umsatz [-]

1. Einleitung

Weltweit ist der jährliche Energiebedarf einer ständigen Steigung ausgesetzt. Großteils werden fossile Energieträger wie Erdöl, Kohle oder Erdgas zur Erzeugung der benötigten Energiemengen eingesetzt, woraus ein hoher CO₂-Ausstoß resultiert. In Anbetracht der globalen Erderwärmung sollte der Einsatz von erneuerbaren Energien bzw. die Effizienzsteigerung bei deren Einsatz forciert werden. Eine interessante Möglichkeit dabei bietet die Nutzung von Biomasse. Bei deren Verbrennung wird die gleiche Menge an CO₂ freigesetzt, wie während deren Wachstum aufgenommen wurde und bei der Verrottung wieder freigesetzt werden würde. Die Nutzung von Biomasse wird daher als CO₂-neutral bezeichnet.

Für eine effiziente Nutzung von Biomasse muss neben der Wärme- auch die Stromerzeugung in Betracht gezogen werden. Eine Möglichkeit dafür bietet die Vergasung der Biomasse. Vorteilhaft dabei ist, dass Technologien für gasförmige Brennstoffe effizienter als für feste sind und der Feinstaubanteil verringert werden kann. Als Beispiel sei das Biomasseheizkraftwerk in Güssing (Abbildung 1-1) genannt.

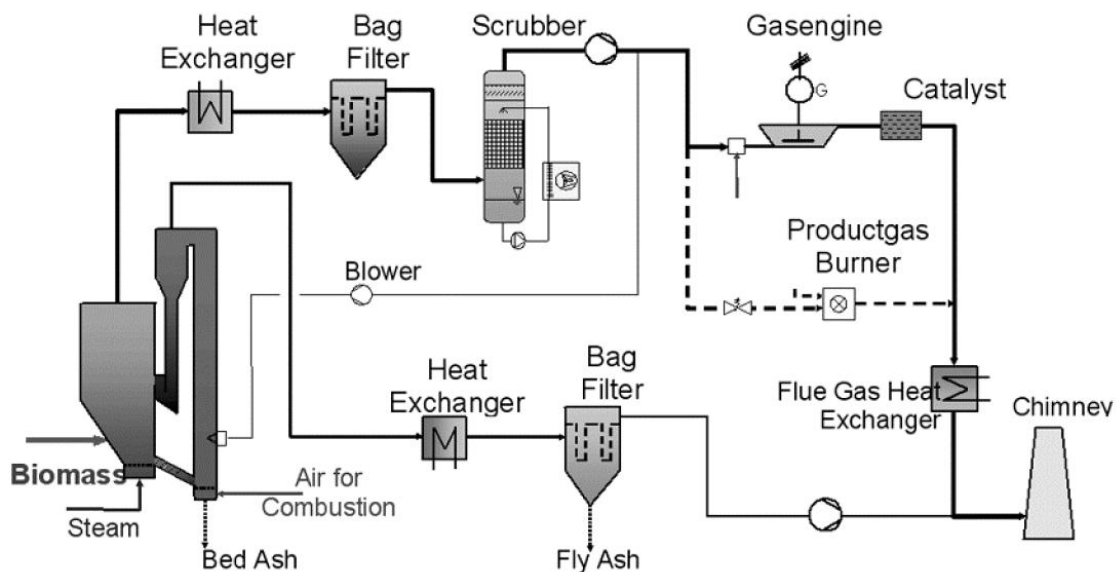


Abbildung 1-1: Biomasseheizkraftwerk in Güssing (vgl. Hofbauer, et al. [1])

Hier werden Hackschnitzel mit Wasserdampf allotherm vergast. Über eine Verbindungsrinne gelangen Bettmaterial und Restkoks in die Brennkammer, wo durch Verbrennung des Restkoks das Bettmaterial erwärmt wird. Über einen Zyklon gelangt dies zurück in den Vergaser und stellt so die für die Vergasung benötigte Wärme bereit. Das produzierte Synthesegas wird gereinigt und zu einem großen Teil in einem Gasmotor zur Stromerzeugung genutzt. Der restliche Teil des Synthesegases wird einem Brenner zugeführt. Die daraus produzierte Wärme wird zusammen mit der Abwärme des Gasmotors in einem Fernwärmenetz genutzt.

Es gibt aber auch die Möglichkeit, das Synthesegas zu „veredeln“. Möglich wird dies durch die an einem Nickelkatalysator stattfindende Methan-Synthese. Das daraus entstehende Gas wird Substitute Natural Gas (SNG) genannt und stellt ein Erdgassubstitut dar. Da das Substitut ins Erdgasnetz eingespeist werden kann, ist es möglich, das SNG ohne großen, zusätzlichen Aufwand zu transportieren.

Durch die Nutzung von SNG kann auch eine Verringerung der Erdgasabhängigkeit erreicht werden. Aufgrund des Konflikts zwischen der Ukraine und Russland wegen ukrainischer Gasschulden kommt es immer wieder zu Gasblockaden, von denen wegen der Pipeline durch die Ukraine auch zahlreiche europäische Staaten betroffen sind. Die Verwendung von SNG kann diese Abhängigkeit zumindest zu einem Teil verhindern.

2. Aufgabenstellung

Im Zuge dieser Diplomarbeit sollen Einflussfaktoren auf die Katalysatordeaktivierung beim Prozess der Methanierung biogener Synthesegase untersucht werden. Das verunreinigte Synthesegas der allothermen Wirbelschichtvergasung wird dabei dem Methanierungsreaktor ohne vorherige Teer-Entfernung zugeführt. Biomasseteer kann beim untersuchten Prozess parallel zur Methanierung annähernd vollständig abgebaut werden. Dabei kommt es jedoch zu einer Degradation des Katalysators, welche von der Zusammensetzung des Synthesegases und der Fahrweise des Methanierungsreaktors abhängig ist. Diese Abhängigkeit soll im Laufe der Arbeit experimentell ermittelt und der spezifische Katalysatorverbrauch über analytische Zusammenhänge beschrieben werden. Die Zusammensetzung des dem Prozess zugeführten Synthesegases soll während der Versuche konstant gehalten werden.

Vorgehensweise

Bei dieser Diplomarbeit wurden zwei hintereinander geschaltete Reaktoren verwendet, wobei die Katalysator-Deaktivierung im ersten, adiabat betriebenen Reaktor untersucht wurde. Diese Deaktivierung ist maßgeblich dem Biomasseteer und den Schwefelverbindungen im Synthesegas zuzuschreiben. Der zweite, luftgekühlte Reaktor erfährt keine nennenswerte Deaktivierung, er diente zur Verschiebung des Gleichgewichts der am Nickelkatalysator ablaufenden Reaktionen hinzu einer höheren CH_4 -Ausbeute.

Aufbauend auf einer Literaturstudie über katalytische Reinigung und katalytische Methanierung von biogenem Synthesegas, wurde eine Versuchsmatrix erstellt. Diese wurde mittels eines Synthesegases abgearbeitet, welches in einem allothermen Wirbelschichtvergaser erzeugt wurde. Bei allen Versuchen wurde das Synthesegas, dessen Qualität konstant gehalten wurde, ohne weitere Aufbereitung dem Katalysator-Prüfstand zugeführt.

Die Versuchsmatrix wurde in vier Versuchsgruppen gegliedert. In der ersten Gruppe wurde die Reaktortemperatur variiert, in der zweiten wurde dem Reaktor ein Schwefeladsorber vorgeschaltet. Des Weiteren wurde die Reaktorbauart geändert. Dies hat bei gleicher Raumgeschwindigkeit eine Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit zur Folge. Zusätzlich zu diesen Variationen wurden zwei weitere Katalysatortypen getestet.

Mithilfe des Schwefelanteils vor, der Teerbeladung vor und nach dem Gasreinigungsreaktor und der Änderung des Temperaturprofils des Reaktors über die Versuchsdauer wurde nun versucht, einen Zusammenhang zwischen diesen Einflussfaktoren und der Katalysatordeaktivierung zu finden.

3. Theoretischer Hintergrund – Stand der Technik im Bereich Gasreinigung und Methanierung

Die Erzeugung von SNG (Substitute Natural Gas) kann in vier Teilprozessschritte aufgeteilt werden.

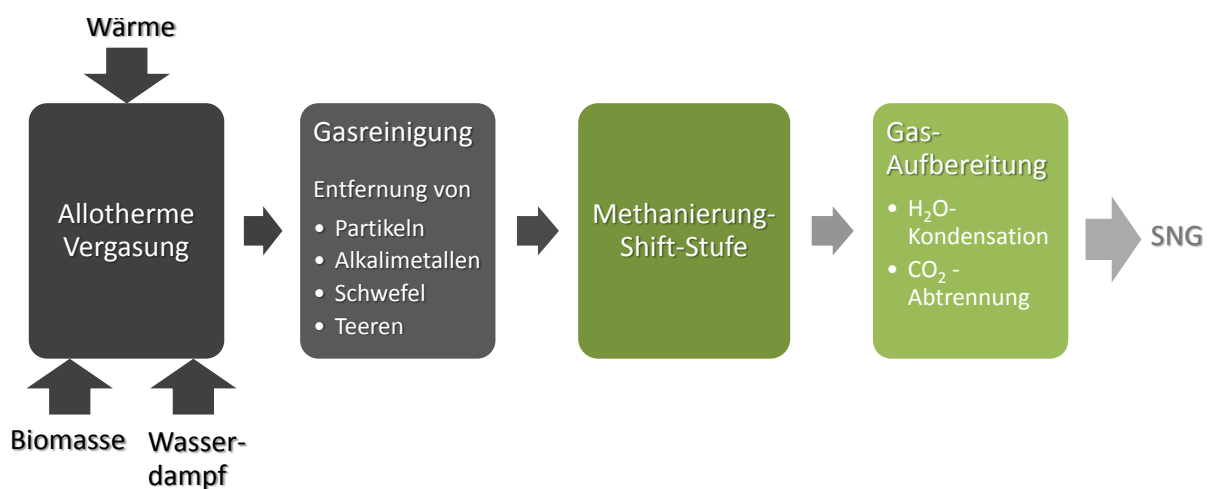


Abbildung 3-1: Prozessschritte der SNG-Erzeugung (vgl. Kienberger [2])

Wie in Abbildung 3-1 gezeigt, wird die feste Biomasse im ersten Schritt mit Hilfe von Wasserdampf und Wärme in ein Produktgas umgesetzt. Dieser Prozess wird vorzugsweise mittels der allothermen Wasserdampfvergasung durchgeführt (vgl. Karl [3]).

Im zweiten Prozessschritt erfolgt die Gasreinigung. Hierbei müssen Partikel, Alkalimetalle, Schwefel und Teere aus dem Produktgas entfernt werden. Bei dem im Zuge dieser Diplomarbeit verwendeten Versuchsaufbau werden Partikel über eine Sintermetall-Filterkerze abgeschieden. Gleiches gilt für Alkalimetalle, da diese bei einem Abkühlen des Gases auf Temperaturen von unter 500°C an Partikeln auskondensieren. Da aufgrund des Filtersystems diese Arten von Verunreinigungen mit dem Katalysatorbett nicht in Berührung kommen, wird auf deren Entfernung nicht näher eingegangen. Weiters inkludiert der Prozessschritt 2 die Schwefel- und Teereinigung, welche später genauer erklärt wird.

Nach Schritt 2 erfolgt die katalytische Konvertierung des Synthesegases in ein methanreiches Rohgas. Hierbei sei auf das Kapitel 3.3 verwiesen.

Letztendlich muss das Roh-SNG für eine eventuelle Einspeisung in ein bestehendes Erdgasnetz aufbereitet werden, um den Einspeise-Verordnungen [4] zu genügen. Dabei wird Wasser, CO₂ und wenn vorhanden, Reste von Wasserstoff aus dem Gas abgetrennt. Auch auf diesen Teilprozessschritt wird in dieser Arbeit nicht näher eingegangen.

3.1. Schwefel-Abtrennung

Um die Deaktivierung nachgeschalteter katalytischer Stufen zu vermindern, muss das Synthesegas bis in den ppb_v-Bereich entschwefelt werden. Neben Schwefelwasserstoff (H₂S) liegt Schwefel in Form von organischen Verbindungen, hauptsächlich Thiole sowie Carbonylsulfit (COS), vor. Laut Karl [3] liegt der elementare Schwefel-Massenanteil des Brennstoffs Holz zwischen 0,01 und 0,05%.

Man unterscheidet folgende zwei Entschwefelungsverfahren (vgl. Irschara [5]):

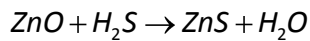
- Niedertemperaturentschwefelung (20°C-200°C)
- Hochtemperaturentschwefelung (200°C-450°C)

Die Niedertemperaturentschwefelung beinhaltet Methoden wie biologische, absorptive und adsorptive Verfahren. Da im Zuge dieser Arbeit eine Hochtemperaturentschwefelung vorgenommen wird, wird hier nicht näher auf diese Verfahren eingegangen.

Die Hochtemperaturentschwefelung erfolgt an Hoch-Temperatur-Adsorbentien. Hierzu werden bevorzugt Metalloxide wie Kupfer, Eisen, Mangan, Zinn, Wolfram und Zink in Form von Rein- oder Mischoxiden verwendet.

Zink-basierende Adsorbentien (vgl. Bamberger [6]):

Zinkoxide eignen sich aufgrund ihrer hohen Reaktivität und Selektivität sehr gut als Adsorbentium für die Entschwefelung im Temperaturbereich von 20°C bis 500°C. Die maximale Schwefelaufnahmekapazität liegt bei 33 Gew% (vgl. Harrison [7]). Bei Einsatztemperaturen über 550°C und in stark reduzierender Atmosphäre ist Zinkoxid chemisch nicht stabil. Durch die Anwesenheit von Wasserstoff kommt es zur Reduzierung und Verdampfung des Zinkoxids zu metallischem Zink. Formel 3-1 zeigt den Ablauf der Entschwefelung.



3-1

Durch die Anwesenheit von Wasser im Synthesegas wird das Gleichgewicht dieser Reaktion hin zu den Edukten verschoben. Das in Abbildung 3-2 gezeigte Phasengleichgewichtsdiagramm der Reaktion 3-1 zeigt, dass desto niedriger der Wasseranteil im Synthesegas ist, desto mehr Schwefelwasserstoff kann am Zinkoxid adsorbiert werden. Die Eintrittskonzentration des Schwefelwasserstoffs wurde für die Berechnung mit 12 ppm_{dry} festgelegt, die Temperatur ist in jedem Punkt gleich.

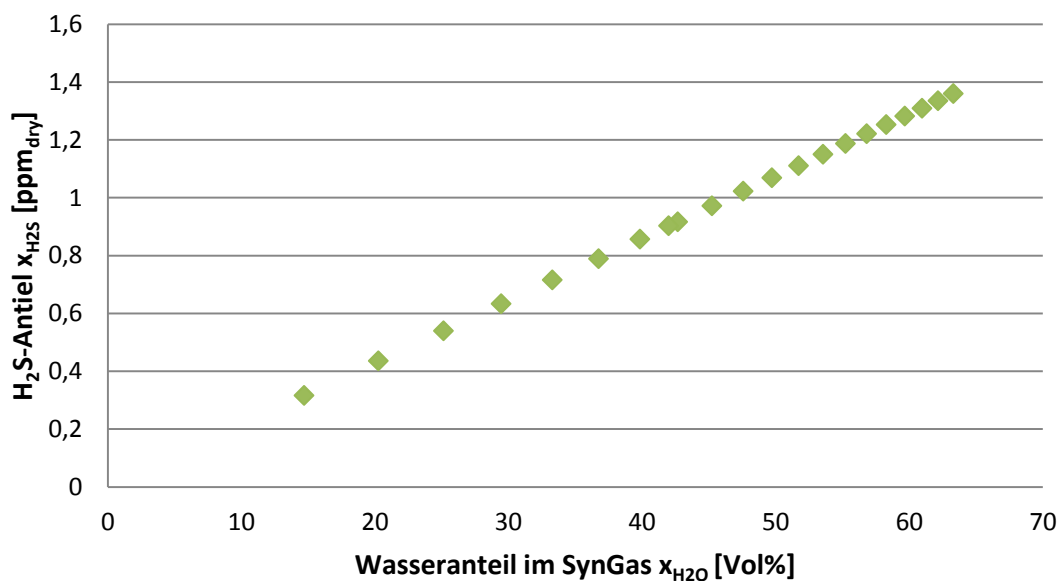


Abbildung 3-2: Phasengleichgewicht H_2S -Adsorption an ZnO als Funktion des Wasseranteils im Synthesegas (vgl. Kienberger [8])

Noch stärkeren Einfluss auf das Phasengleichgewicht der Reaktion nach Gleichung 3-1 hat die Adsorptionstemperatur, was in Abbildung 3-3 dargestellt wird. Auch hier beträgt die Eingangskonzentration des Schwefelwasserstoffs 12 ppm_{dry}, der Wasseranteil ist in jedem Berechnungspunkt gleich. Ab ungefähr 300°C ist ein steiler Anstieg des Schwefelwasserstoffanteils am Austritt zu erkennen, da ab dieser Temperatur das Gleichgewicht stark in Richtung der Edukte verschoben wird. Niedrige Temperaturen begünstigen also die Adsorption. Da bei dieser Arbeit jedoch ein Heißgasreinigungsverfahren angewendet wird, beträgt die eingestellte Adsorptionstemperatur 350°C. Unter diesen Bedingungen ist eine Entschwefelung auf ca. 2 ppm H_2S möglich. Dies wird in Abbildung 3-3 hervorgehoben.

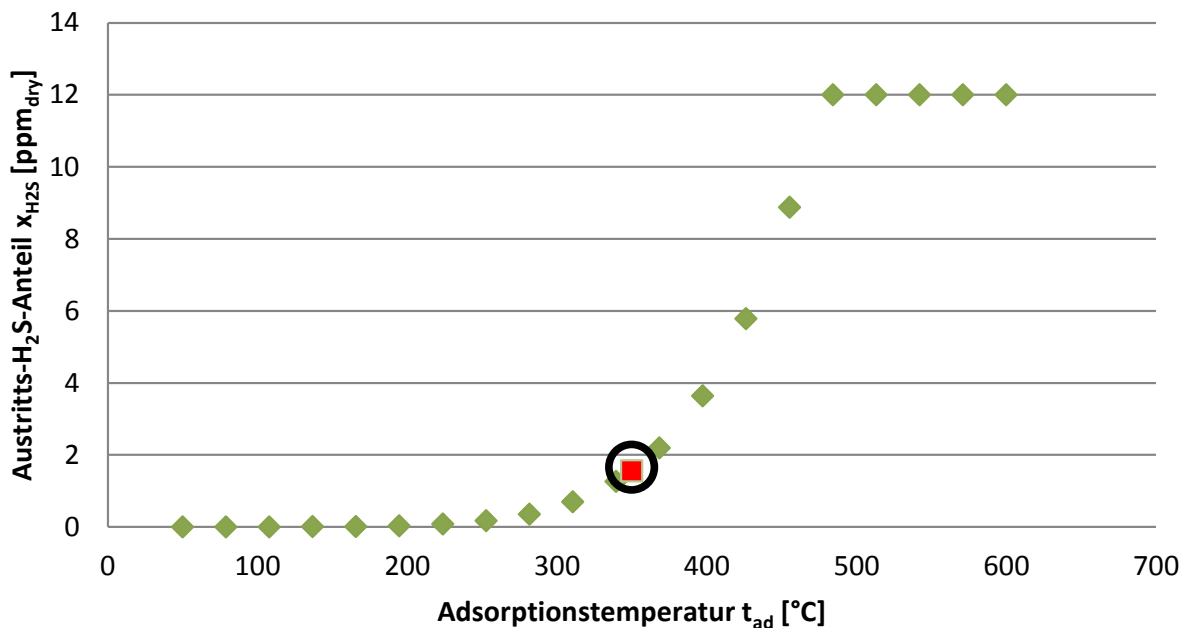
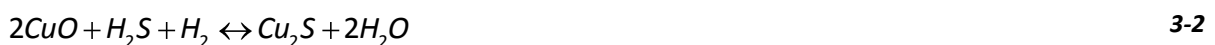


Abbildung 3-3: Phasengleichgewicht H_2S -Adsorption an ZnO als Funktion der Adsorptionstemperatur (siehe Kienberger [8])

Kupfer-basierende Adsorbentien (vgl. Bamberger [6]):

Mit Kupferoxid können H_2S -Konzentrationen unter 0,1 ppm erreicht werden. Die Schwefelaufnahmekapazität ist geringer als beim Zinkoxid. Häufig werden Kupferoxide mit Metalloxiden kombiniert, um das Kupferoxid in reduzierenden Atmosphären vor Reduktion zu elementarem Kupfer zu schützen. Je nachdem ob Kupfer(II)-oxid oder Kupfer(I)-oxid verwendet wird, läuft die Reaktion wie folgt ab.



In Anwesenheit einer reduzierenden Atmosphäre (z.B.: H_2) neigt das Kupferoxid sehr stark zur Reduktion zu metallischem Kupfer. Dadurch können die hohen Entschwefelungsgrade nicht mehr erreicht werden.

Laut [9] besitzen Nickeloxide ebenfalls sehr gute Entschwefelungseigenschaften. Im Zuge dieser Arbeit wurden auch Versuche durchgeführt, bei denen kein Schwefeladsorber vorgeschaltet wurde und so am Nickelkatalysator gleichzeitig methanisiert und entschwefelt wurde. Hierzu sei auf Kapitel 5 verwiesen.

3.2. Teer-Abtrennung

Unter dem Begriff Teer versteht man bestimmte höherkettige Kohlenwasserstoffe (siehe Kapitel 3.2.1). Während der Biomassevergasung entstandene Teere müssen aus dem Synthesegas entfernt werden, um etwa die Nutzung in Gasmotoren zu ermöglichen oder das Auskondensieren von Teer bei Abkühlung des Synthesegases zu verhindern. Im Laufe dieser Arbeit wird das Biomasseteer direkt während der Methanierung am Nickelkatalysator umgesetzt. Dadurch kann es jedoch zu Kohlenstoffablagerungen und des Weiteren zu einer vorzeitigen Katalysatordeaktivierung kommen. Besagte Deaktivierung wird im Rahmen dieser Diplomarbeit näher untersucht.

3.2.1 Entstehung und Klassifizierung der Teere

Teere entstehen beim Prozess der Vergasung von Biomasse, welche unter anderem aus Lignin und Cellulose besteht (vgl. Karl [3]). Diese längerkettigen Kohlenwasserstoffe werden unter Wärmezufuhr in kürzere Moleküle aufgespalten (vgl. Frank [10]). Der Prozess der Vergasung findet dabei in drei Teilprozessen statt: Trocknung, Pyrolyse und Vergasung. Bei der Trocknung kommt es zum Ausgasen des Wasseranteils. Die Pyrolyse beginnt ab 250°C mit der Depolymerisation, d.h. der Abspaltung niedermolekularer Elemente. Ab 350°C kommt es zum Ausgasen von CH₄ und niedermolekularen Kohlenwasserstoffen und ab 600°C kommt es durch Crackung der Ligninstruktur zur Bildung von Aromaten wie Benzol, Toluol oder Naphthalin und zur Entstehung von Restkoks. Im Teilschritt der Pyrolyse entstehen die meisten Teere.

Milne und Evans [11] gliedern den Pyrolyseprozess in primäre, sekundäre und tertiäre Teilprozesse. Je nach Pyrolysetemperatur und Verweildauer der Produkte im Reaktionsraum entstehen primäre, sekundäre und tertiäre Teere. Primäre Teere bestehen aus Säuren, Aldehyden, Furanen und Ketonen. Bei erhöhten Temperaturen kommt es zur Bildung von sekundären Teeren wie Phenolen und Olefinen. Bei weiterer Temperaturerhöhung entstehen tertiäre Teere wie Naphthalin, Acenaphthylen, Anthracen, Phenanthren und Pyren.

Die Vergasung selbst findet ab 700°C statt. Hierbei kommt es zur Einstellung der Gaszusammensetzung und zur Entstehung von CO, H₂ und CH₄. Der im Schritt der Pyrolyse entstehende Teer wird in Abhängigkeit von Reaktionsbedingungen teilweise in Permanentgase (H₂, CO) umgesetzt. Die dabei ablaufenden Reaktionen sind sehr vielfältig und komplex, können aber für den Fall der allothermen Vergasung auf drei voneinander unabhängige Reaktionen reduziert werden (vgl. Karl [3]):

- Boudouard-Reaktion: $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$ 3-4
- Shift-Reaktion: $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ 3-5
- Reformierung: $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ 3-6

Befinden sich diese Reaktionen im chemischen Gleichgewicht, so befindet sich das gesamte komplexe Reaktionssystem im Gleichgewicht.

Weit über 200 Kohlenwasserstoffe werden zur Gruppe der Teere gezählt (vgl. Frank [10]), jedoch existiert keine eindeutige Abgrenzung des Begriffs „Teer“. Eine häufig verwendete Definition lautet, dass Teere höherkettige Kohlenwasserstoffe sind, die bei der Abkühlung eines biogenen Gases kondensieren (vgl. Dayton [12], Milne und Evans [11]). Es ist daher von der Abkühlungstemperatur abhängig, welche Arten von Kohlenwasserstoffen zu den Teeren gezählt werden. Umstritten sind z.B. die sogenannten BTX (Benzol, Toluol und Xylol), da sie bei Raumtemperatur nicht auskondensieren. Milne und Evans [11] teilen die Teere nach ihrer Entstehung in Niedrig- und Hochtemperaturteere oder in Primär-, Sekundär- und Tertiärteere ein.

Tabelle 3-1 zeigt eine Katalogisierung von Teeren von ECN, dem niederländischen Energieforschungszentrum (Energy Research Centre of the Netherlands). Hierbei werden die Teere aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung in fünf verschiedene Klassen eingeteilt (vgl. Bergman, et al. [13]).

Tabelle 3-1: Einteilung der Teere nach ECN-Klassen (vgl. Bergman, et al. [13])

Klasse	Teertypen	Beispiele
1	Mittels Gaschromatographie nicht detektierbare Teere (größer C ₂₄)	Biomasse Fragmente, schwerste Teere
2	Heterozyklische Komponenten, in der Regel gut wasserlöslich	Phenol, Kresol, Pyridin
3	Aromatische Komponenten. Leichte Kohlenwasserstoffe. Wichtig in Hinsicht der Teerentstehung, nicht jedoch in Bezug auf Kondensation bzw. Wasserlöslichkeit	Toluol, Xylol, Styrol (exklusive Benzol)
4	Leichte, polyaromatische Kohlenwasserstoffe (2-3 Ring-PAK). Diese Teerbestandteile kondensieren in hohen Konzentrationen bei mittleren Temperaturen (beispielsweise bei einer Beladung von 1000 mg/Nm ³ bei 100°C)	Naphthalin, Inden, Biphenyl, Anthracen
5	Schwere, polyaromatische Kohlenwasserstoffe (>4 Ring-PAK). Diese Teerbestandteile kondensieren in niedrigen Konzentrationen bei hohen Temperaturen (beispielsweise bei einer Beladung von 10 mg/Nm ³ bei 170°C)	Fluoranthren, Pyren

Eine weitere Definition brachte dabei das EU-Projekt „Tar-Protocol“ hervor. Teer wird dabei als ein komplexer, unspezifischer Begriff verstanden, der die Gesamtheit aller im biogenen Produktgas vorhandenen, organischen Komponenten mit Ausnahme der gasförmigen Kohlenwasserstoffe C1-C6. Unter diese Definition fällt nicht Benzol (vgl. Neeft, et al. [14]).

3.2.2 Teerreinigung

Bei der Teerreinigung ist zwischen primären und sekundären Methoden zu unterscheiden.

Primäre Verfahren

Primäre Verfahren erfordern Temperaturen weit über 1000°C, man spricht von der sogenannten „teerfreien“ Vergasung. Hierbei kommt es zu einem Aufbrechen der Teermoleküle (vgl. Fjellerup [15]). Solche hohen Temperaturen sind für kleine, dezentrale Anlagen jedoch schwer zu erreichen.

Sekundäre Verfahren

Bei den sekundären Verfahren wäre zunächst die Kaltgasreinigung zu erwähnen. Eine Möglichkeit hierbei ist die Wäsche mit Wasser oder organischen Lösungsmitteln. Die Teere werden aus dem Gas „ausgewaschen“ (Abbildung 3-4). Hierbei wird der Taupunkt der Teere unterschritten und diese fallen dadurch aus. Bei der Verwendung von organischen Lösungsmitteln werden die Teere außerdem in der Wäscherflüssigkeit gelöst. Wäscherflüssigkeiten, welche mit Teer und Kondensat gesättigt sind, werden verdampft und dem Vergaser bzw. dem Wäscher rückgeführt. Eine andere Möglichkeit stellt das sogenannte OLGA-Verfahren (vgl. Bergman, et al. [13]) dar, bei dem Teere mittels Thermoöl ausgewaschen werden. Anschließend werden die Teere wieder aus dem Öl entfernt und können der Verbrennungszone des Vergasers rückgeführt werden. Vorteilhaft ist, dass es aufgrund der hohen Einsatztemperaturen zu keinem Auskondensieren von verunreinigtem Wasser kommt.

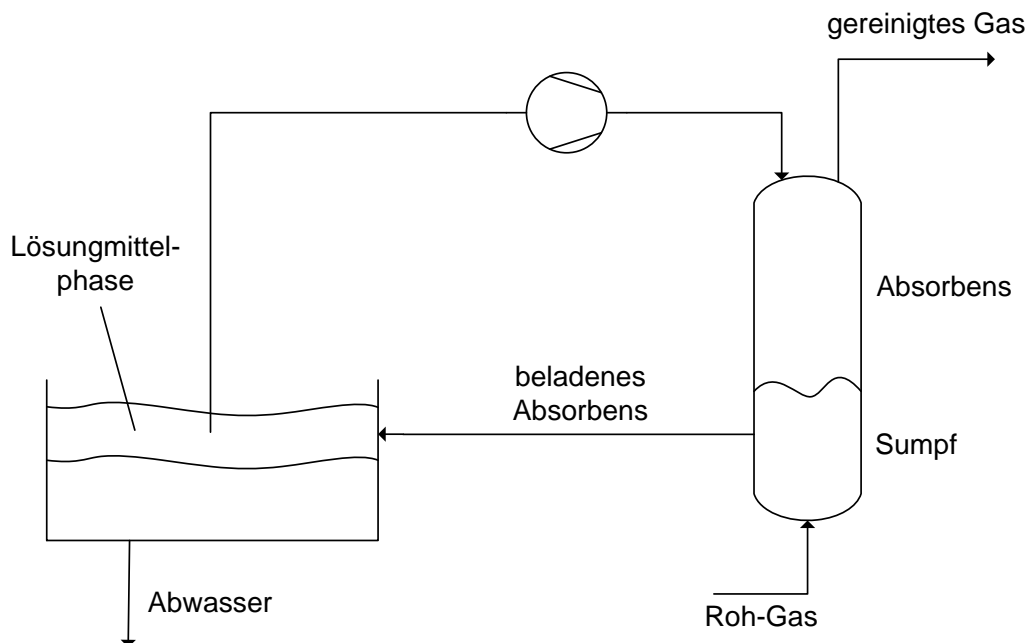


Abbildung 3-4: Funktionsskizze eines physikalischen Wäschers

Eine andere Möglichkeit stellt die Heißgasreinigung dar, bei der die Teere katalytisch umgesetzt werden. Der Vorteil gegenüber der thermischen Crackung ist, dass der Heizwert des Gases erhalten bleibt.

Katalytische Verfahren

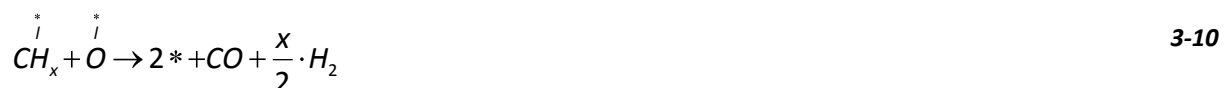
Es wird zwischen Hochtemperatur- und Mitteltemperaturverfahren unterschieden, wobei Hochtemperatur-Verfahren bei 800°C und darüber stattfinden. Es kommen verschiedenste Katalysatortypen zum Einsatz. Hierbei sei beispielhaft auf Ising [16] verwiesen, der Schüttungen aus Naturmineralien wie Quarzkies, Dolomit oder Roh-Bauxit, kommerzielle Schüttungen aus NiO-haltigen Materialien und Wabenkatalysatoren aus Aluminiumoxid als Trägermaterial und der Aktivsubstanz Nickel verwendete. Mitteltemperaturverfahren finden bei ungefähr 500°C statt. In dieser Arbeit wurde ein Nickelkatalysator verwendet, weswegen im Folgenden darauf näher eingegangen wird.

Vosecky et al. [17] beschreiben, dass bereits bei einer Temperatur von 500°C Benzol, Toluol und Naphthalin zu 95% in Synthesegas reformiert werden können. Dies eröffnet die Möglichkeit, Teere direkt während des Methanierungsvorgangs (siehe Kapitel 3.3) umzusetzen. Durch die stark exotherme Methanierungs-Reaktion kommt es zu einem Temperaturanstieg im Methanierungsreaktor. Der daraus resultierende Temperaturpeak kann zur katalytischen Umsetzung von höheren Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden.

Die Wasserdampfreformierung von Kohlenwasserstoffen an einem Katalysator ist ein komplexer Prozess. Rostrup-Nielsen [18] beschreibt die Gesamtreaktion folgendermaßen:



Zuerst wird Teer an einem Doppelplatz adsorbiert und anschließend dehydriert. Danach kommt es zum Bruch der Kohlenstoff-Doppelbindung und der Bildung eines CH_x -Radikals. Auch Wasser wird adsorbiert und an der Oberfläche hydroxiliert. Dabei entsteht Sauerstoff, der mit dem CH_x -Radikal reagiert und H_2 und CO bildet.

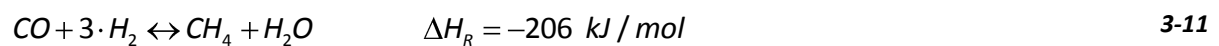


Die erreichten Umsatzraten von Teeren an Nickelkatalysatoren sind von einer Vielzahl von Faktoren abhängig. Wasserdampfgehalt, Strömungsgeschwindigkeit des Gases, Temperatur, Permanentgaszusammensetzung und Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Teeren untereinander beeinflussen die Reformierung von Teeren am Nickel. Frank [10] berichtet von steigender Aktivität bei steigender Temperatur, steigendem Wasserdampfgehalt und sinkender Ringzahl der Teere mit Ausnahme von Naphthalin. Die Tendenz zur Kohlenstoffablagerung steigt mit steigendem Molekulargewicht der Teere.

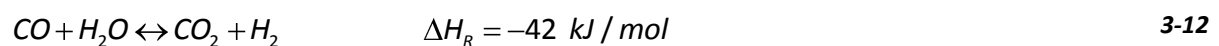
Im Laufe dieser Arbeit wurde festgestellt, dass bei den untersuchten Bedingungen Naphthalin, Acenaphthylen und Fluorantene fast vollständig konvertiert werden können. Geringere Umsatzraten konnten bei Inden festgestellt werden.

3.3. Methanierung

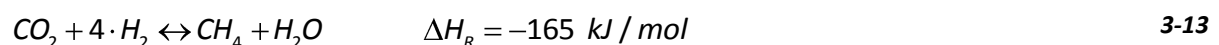
Die Methanierungsreaktion wurde 1902 von Sabatier und Senderens [19] entdeckt. Ihnen gelang es, am Nickelkatalysator aus drei Teilen Wasserstoff und einem Teil Kohlenmonoxid Methan zu synthetisieren.



Die Reaktion ist stark exotherm und reduziert das Gasvolumen um die Hälfte. Im Synthesegas muss ein H_2 zu CO Verhältnis von 3 eingestellt werden, um vollständigen Wasserstoff- bzw. Kohlenmonoxidumsatz zu erreichen. Aber auch Gase mit einem von 3 abweichenden H_2 zu CO Verhältnis können im Methanierungsreaktor vollständig methanisiert werden. Dabei bedient man sich der Wassergas-Shiftreaktion.



Diese Reaktion ist leicht exotherm und wird ebenfalls mit Nickel katalysiert. Beide Reaktionen finden parallel im Reaktor statt. Über die Shift-Reaktion kann auch CO_2 umgesetzt werden (vgl. Seemann [20]). Die sogenannte Sabatier-Reaktion ist eine Linearkombination aus Methanierungs- und Shift-Reaktion.



Auch für Gaszusammensetzungen mit einem H_2 zu CO Verhältnis von 1 kann ein stöchiometrischer Ansatz zur Methanierung gefunden werden.



Auch diese Reaktion kann als Linearkombination der Methanierungs- und Shiftreaktion dargestellt werden.

Thermodynamik

Neben der Stöchiometrie haben Reaktionstemperatur, Reaktionsdruck und Eingangs-Gaszusammensetzung Einfluss auf die theoretisch erreichbare Produkt-Gaszusammensetzung. Die Erkenntnisse von Kienberger [2] werden im Folgenden dargestellt.

Einfluss der Reaktionstemperatur

Abbildung 3-5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Methansynthese (siehe Formel 3-11) im Bereich von $0^\circ C$ bis $1000^\circ C$. Ermittelt wurden die Werte im Zuge der Arbeit von Kienberger [2] mit dem Software Tool ASPEN Plus, bei einem Verhältnis H_2 zu CO von 3 und einem Systemdruck von $1 \text{ bar}_{\text{abs}}$.

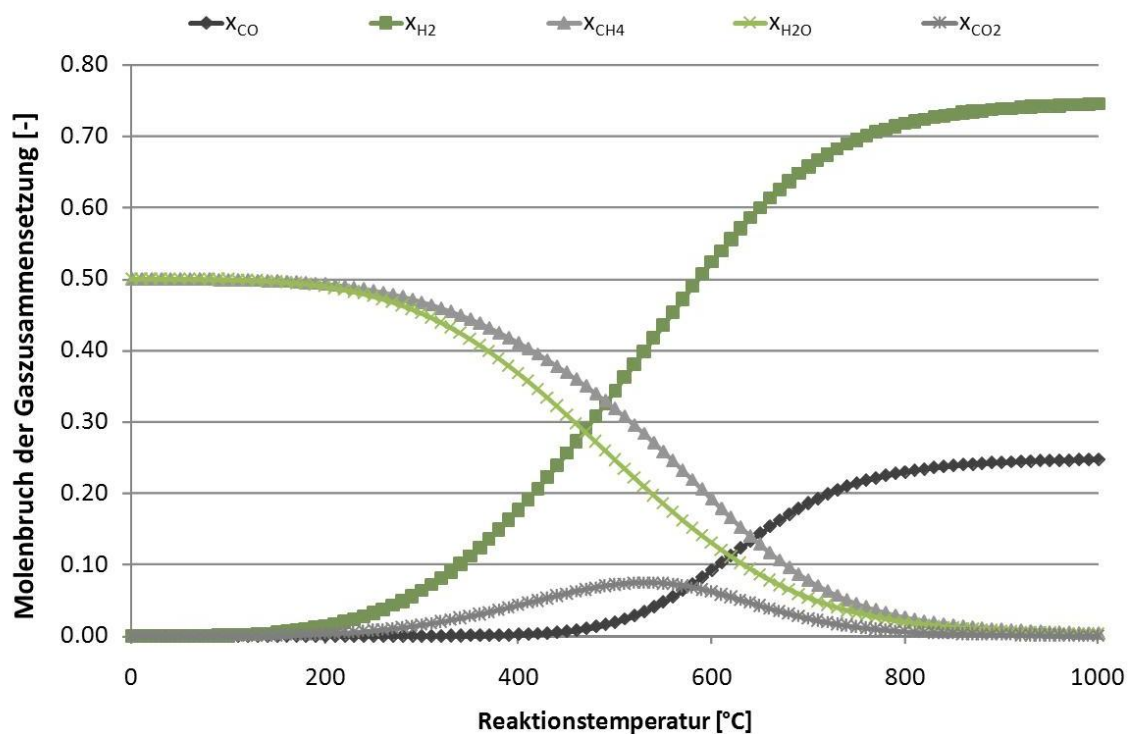


Abbildung 3-5: Einfluss der Reaktionstemperatur der Methanierungsreaktion auf die Gleichgewichtszusammensetzung (vgl. Kienberger [2])

Wie zu erkennen ist, findet die Methanbildung bevorzugt bei niedrigen Temperaturen statt. Im Temperaturfenster zwischen 250°C und 800°C entsteht aufgrund der Shift-Reaktion CO_2 . Wie schon vorhin erwähnt, ist die Methan-Synthese stark exotherm. Wird die Reaktionswärme nicht abgeführt, steigt die Reaktortemperatur und der Umsatz des Eduktgases sinkt.

Einfluss des Reaktionsdrucks

Wie zuvor wird ein H_2 zu CO Verhältnis von 3 betrachtet, die Berechnung jedoch bei einer konstanten Reaktionstemperatur von 350°C durchgeführt. Wird der Systemdruck vergrößert, verschiebt sich die Gleichgewichts-Gaszusammensetzung auf die Seite der Reaktionsprodukte. Dies begründet sich mit dem Prinzip von Le Chatelier (Prinzip des kleinsten Zwanges), wonach sich bei Reaktionen mit Verringerung des Reaktionsvolumens mit steigendem Druck die Gleichgewichtsgaszusammensetzung in Richtung der Produkte verschiebt.

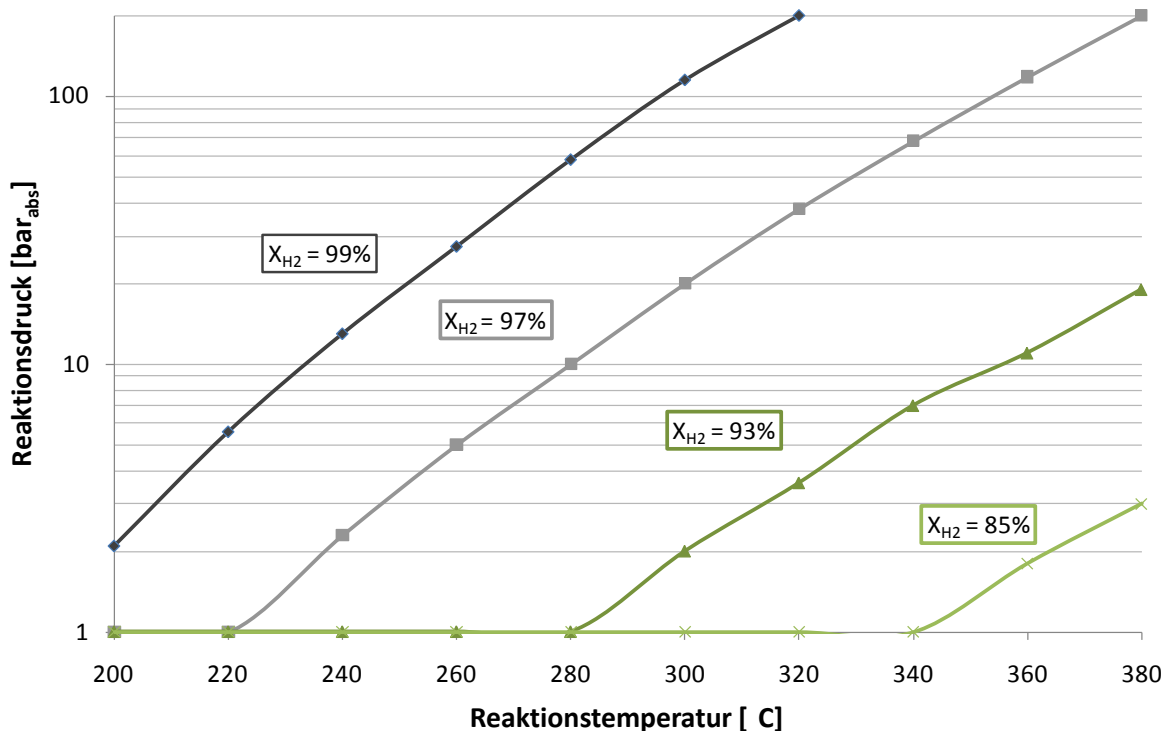


Abbildung 3-6: Zusammenhang zwischen Reaktionsdruck und -temperatur der Methan-Synthese bei verschiedenen Wasserstoffumsätzen (vgl. Kienberger [2])

In Abbildung 3-6 ist ersichtlich, dass eine um 20 K erhöhte Betriebstemperatur bei gleichem Umsatz mit einer Verdoppelung des Reaktionsdrucks kompensiert werden kann.

Einfluss der Eduktgaszusammensetzung

Abbildung 3-7 zeigt den Einfluss des molaren H_2 zu CO Verhältnisses auf die Gaszusammensetzung. Bei Temperaturen von $200^\circ C$, $250^\circ C$ und $300^\circ C$ und einem Reaktionsdruck von 1 bar_{abs} , wird das molare H_2 zu CO Verhältnis von 1 bis 5 variiert, der CO_2 -Anteil wird schrittweise von $0,33 \text{ Mol } CO_2 \text{ je Mol } CO$ auf $1 \text{ Mol } CO_2 \text{ je Mol } CO$ gesteigert.

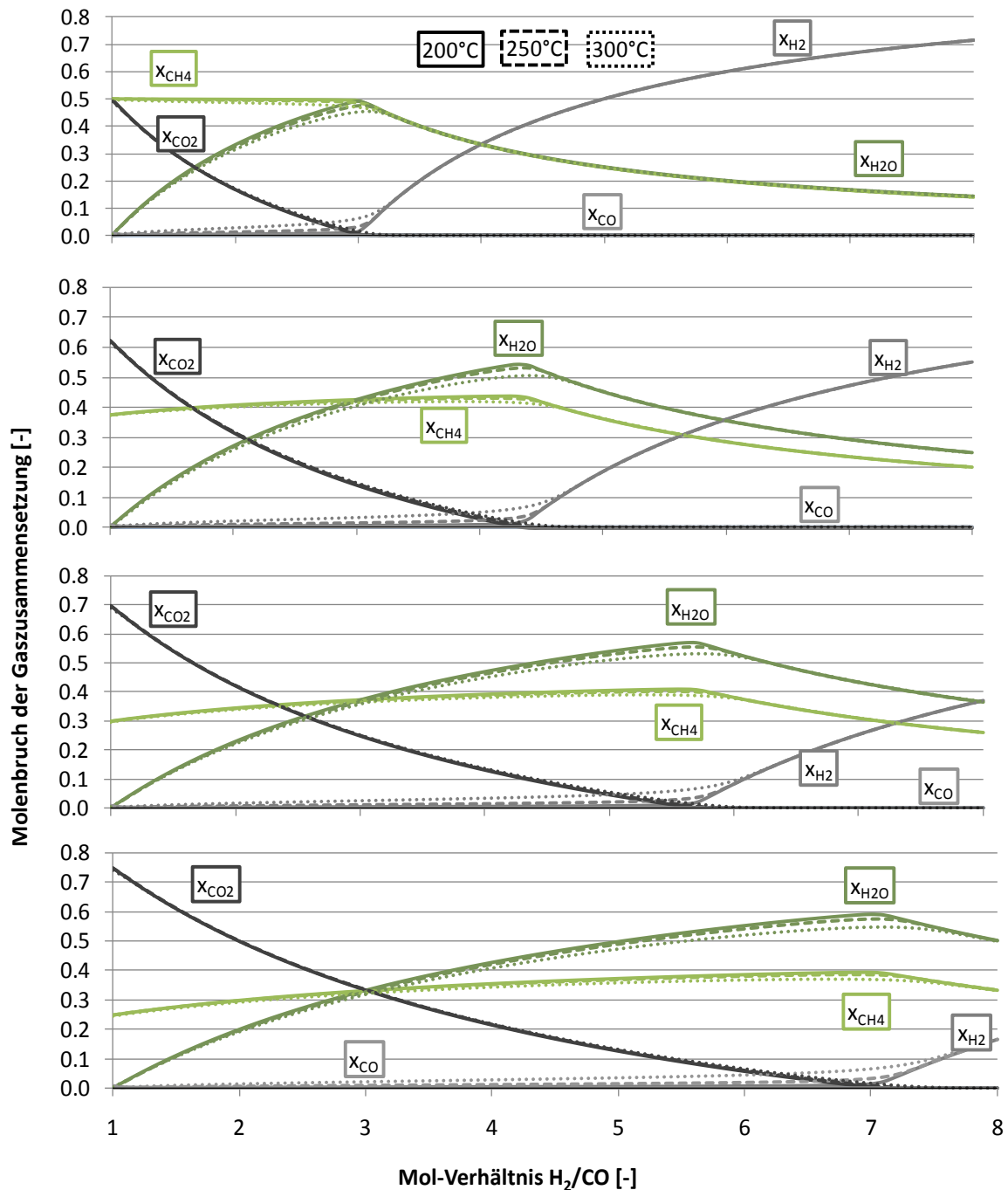


Abbildung 3-7: H_2/CO -Einfluss auf Gleichgewichtszusammensetzung (Kienberger [2])

Bei unterstöchiometrischer Gaszusammensetzung wird der fehlende Wasserstoff über die Shift-Reaktion gebildet. Bei überstöchiometrischer Zusammensetzung kommt es zu einem Wasserstoffschlupf, da der Kohlenstoffanteil im Gas für eine vollständige H_2 -Konversion nicht ausreicht. Um dies zu vermeiden, muss im Eduktgas Kohlenstoff vorhanden sein. In Abbildung 3-7 ist zu erkennen, dass sich bei CO_2 -Zufuhr das H_2 zu CO Verhältnis, ab welchem H_2 -Schlupf auftritt, zu höheren Werten verschiebt. Durch die zusätzliche CO_2 -Zufuhr kommt es zu einer Erhöhung des CO_2 -Partialdrucks, wodurch sich die Gleichgewichtszusammensetzung der Shift-Reaktion auf die Seite der Reaktionsedukte verschiebt. Kohlenmonoxid entsteht, welches über die Methanierungsreaktion zu CH_4 und H_2O konvertiert wird und so einen vollständigen H_2 -Umsatz ermöglicht.

Gleichgewichtsbetrachtung der Entstehung von Kohlenstoff beim Prozess der Methanierung

Gaszusammensetzungen mit geringem H_2 zu CO Verhältnis neigen dazu, Kohlenstoffablagerungen am Nickelkatalysator zu bilden. Dadurch wird die Standzeit des Katalysators negativ beeinflusst.

Um Kohlenstoffablagerungen zu vermeiden, ist die Vorgabe geeigneter Edukt-Gaszusammensetzungen am einfachsten realisierbar. Eine Methode zur Abschätzung geeigneter Prozessbedingungen bedient sich dem Dreiecksdiagramm des Systems C-H-O. Abbildung 3-8 stellt ein solches Dreiecksdiagramm dar.

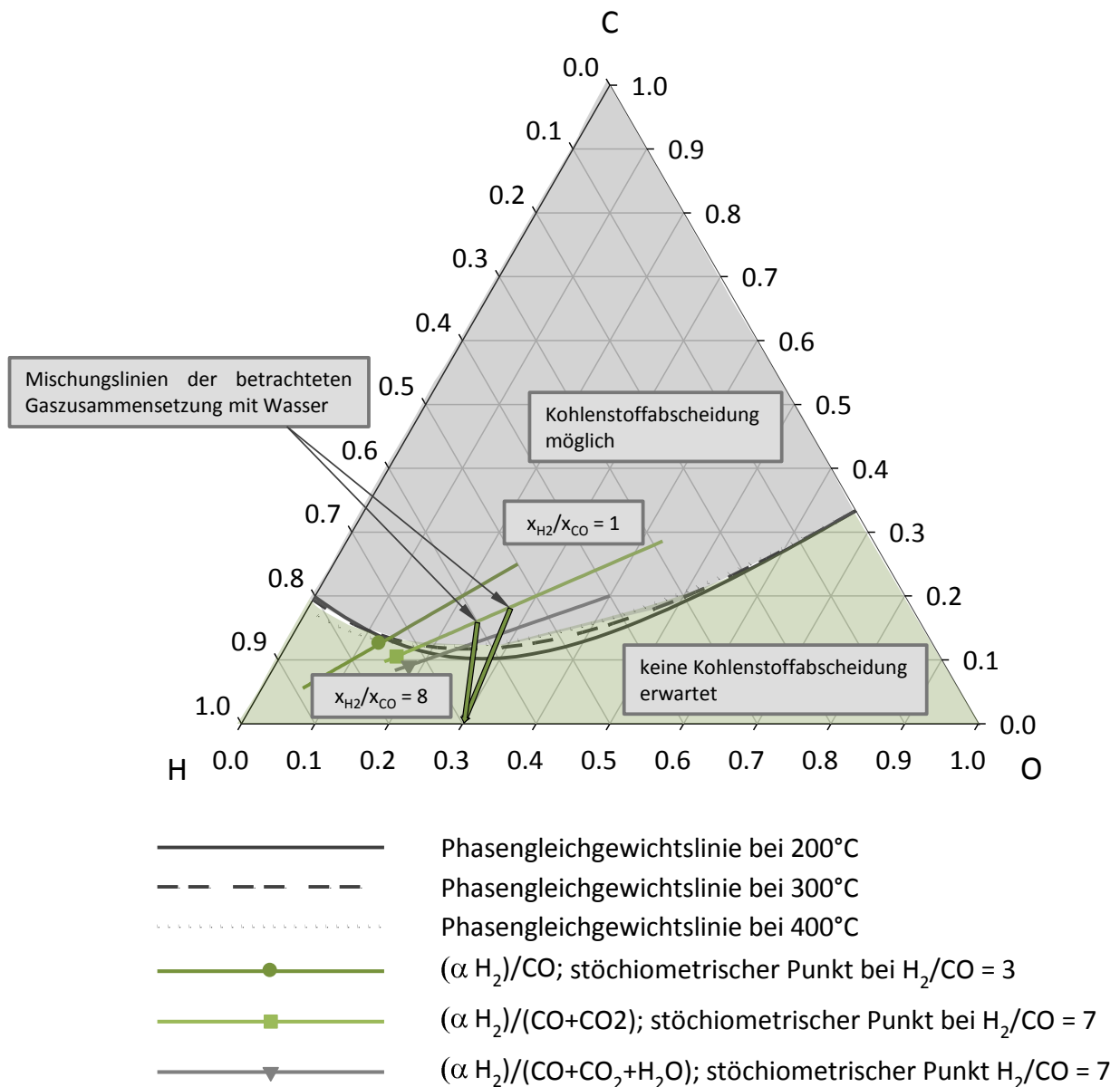


Abbildung 3-8: Kohlenstoffgrenzen im Dreiecksdiagramm (vgl. Kienberger [2])

Im Diagramm sind die isothermen Phasengleichgewichtslinien für Kohlenstoffablagerungen bei 200°C, 300°C und 400°C eingezeichnet. Diese Gleichgewichtslinien werden mithilfe der Shift-, Methanierungs- und Boudouard-Reaktion berechnet. Sie geben einen Bereich der Gaszusammensetzungen an, die dazu neigen, Kohlenstoffablagerungen zu bilden.

Um das kritische H_2 zu CO Verhältnis abschätzen zu können, bei dem Kohlenstoffablagerungen zu erwarten sind, werden die molaren C-, H- und O-Anteile ins Dreiecksdiagramm eingetragen. Das H_2 zu CO Verhältnis wird zwischen 1 und 8 variiert.

Bei einem Synthesegas aus H₂ und CO liegen Zusammensetzungen bis annähernd zum stöchiometrischen Punkt im Kohlenstoffabscheidungsgebiet. Bei einem Synthesegas, das aus CO, H₂ und CO₂ besteht, verschiebt sich aufgrund des zusätzlichen Sauerstoffs das für Kohlenstoffablagerungen kritische H₂ zu CO Verhältnis in den unterstöchiometrischen Bereich. Ebenfalls positiv hinsichtlich der Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen wirkt sich die Zugabe von Wasser aus. Durch Betrachtung der in Abb. 3-9 gezeigten Mischungslinien erkennt man, dass durch Wasserzufuhr jeder Punkt innerhalb der Kohlenstoffgrenzen in den Bereich ohne Kohlenstoffablagerungen überführt werden kann.

3.4. Katalysatorvergiftungsmechanismen

Es gibt eine Reihe von Mechanismen, die für die Deaktivierung eines Katalysators bei der Methanierung verantwortlich gemacht werden. Bartholomew [9] beschreibt detailliert alle Deaktivierungsmechanismen. In Tabelle 3-2 sind diese aufgelistet.

Tabelle 3-2: Katalysatordeaktivierungsmechanismen (vgl. Bartholomew [9])

Mechanismus	Typ	Kurze Erklärung
Vergiftung	Chemisch	starke Chemisorbtion von Fremdstoffen an der Katalysatoroberfläche, dadurch Blockieren von katalytischen Reaktionen
Fouling	Mechanisch	physikalische Ablagerungen von Fremdstoffen aus dem Reaktionsgemisch an der Katalysatoroberfläche und den Katalysatorporen
Thermische Schädigung	Thermisch	Thermisch bedingter Verlust an Katalysatoroberfläche
Verdampfung	Chemisch	Reaktion von Gasen mit dem Katalysator und dadurch Verdampfung des aktiven Materials
Fest-Fest und Gas-Feststoff Reaktionen	Chemisch	Reaktionen des Reaktionsgemisches, des Trägermaterials oder den Promotern mit der katalytischen Phase und dadurch Bildung von inaktiven Phasen
Abrieb/Brechen	Mechanisch	Verlust an katalytischem Material aufgrund von Abrasion. Verluste der inneren Katalysatoroberfläche aufgrund von mechanisch bedingtem Brechen von Katalysatorpartikeln

Dominierend bei der katalytischen Gasreinigung am Nickelkatalysator als auch bei der Methan-Synthese werden Schwefeladsorption, Fouling aufgrund von Kohlenstoffablagerungen und thermische Schädigung (auch Versinterung genannt) erachtet (vgl. Seemann [20]).

Thermische Schädigung

Thermische Schädigung tritt durch folgende Prozesse auf:

- Verlust von Katalysatoroberfläche aufgrund von Kristallitwachstum am Katalysator
- Verlust von Trägermaterial aufgrund von Zerfall und Verlust von Katalysatoroberfläche aufgrund von Porenzerfall an Kristalliten der aktiven Phase
- Chemischer Übergang von katalytischem zu nicht-katalytischem Material

Die ersten beiden Prozesse werden auch als Versinterung bezeichnet (vgl. Bartholomew [9]). Versinterung tritt je nach verwendetem Katalysator bei Temperaturen größer 500°C auf und wird durch die Anwesenheit von Wasserdampf beschleunigt. Es sind jedoch auch Katalysatoren erhältlich, die bei Temperaturen von bis zu 700°C ohne Versinterung betrieben werden können. Im Falle des hier verwendeten Katalysators war die Betriebstemperatur bis 550°C beschränkt. Man unterscheidet drei Mechanismen metallischer Kristallitbildung:

- Kristalline Migration: Kristallitwanderung über die Trägeroberfläche gefolgt von Zusammenstoß und Kristallit-Zusammenwachsen
- Atomare Migration: Herauslösen von Metallatomen aus dem Kristallit, die dann über die Trägeroberfläche wandern und von größeren Kristalliten wieder eingefangen werden
- Transport in der Dampfphase: Umkehrung des Kristallitwachstums aufgrund von O₂ oder Cl₂ im Gas, dadurch gehen die Kristallitverbindungen in die Gasphase über und es kommt an einer anderen Stelle zum Zerfall und zur Bildung neuer Kristallite

Jeder dieser Mechanismen stellt nur eine Vereinfachung dar und es wird die Möglichkeit ignoriert, dass diese gleichzeitig oder zusammenhängend auftreten. Versinterungen laufen kinetisch sehr langsam ab und können nicht oder nur sehr schwer rückgängig gemacht werden (vgl. Bartholomew [9]).

Schwefelvergiftung

Durch dissoziative Adsorption werden Schwefelverbindungen aufgebrochen und Schwefelatome aufgrund hoher Nickelaffinität mit hoher Stabilität an den Katalysator gebunden. Bartholomew [9] beschreibt drei Mechanismen der Schwefelvergiftung:

- Stark adsorbierte Schwefelatome führen zu einer physikalischen Blockade der Reaktionsflächen des Katalysators
- Aufgrund seiner starken chemischen Bindung ändert das Schwefelatom elektrisch die Fähigkeit benachbarter Metallatome Reaktionsmoleküle zu adsorbieren oder dissoziieren
- Durch den stark adsorbierten Schwefel kommt es zu einer Umstrukturierung der Oberfläche, was zu dramatischen Änderungen der Katalysatoroberfläche führen kann

Cheng [21] beschreibt zwei Vergiftungsarten:

Selektive Vergiftung: Schwefelverbindungen werden nur an jenen aktiven Zentren adsorbiert, die für die Katalyse bestimmter Reaktionen zuständig sind. Dadurch werden nur diese Reaktionen blockiert.

Totale Vergiftung: Schwefel wird gleichverteilt an allen aktiven Zentren adsorbiert, der Katalysator verliert gegenüber allen Reaktionen seine Aktivität.

Bereits bei Konzentrationen von 1-10 ppm Schwefelwasserstoff kann totale oder selektive Vergiftung auftreten (vgl. Bartholomew [9]). Um dies zu vermeiden, muss der Schwefel daher mit den in Kapitel 3.1 beschriebenen Verfahren entfernt werden.

Durch die Einflüsse von Schwefelverbindungen kann sich die Selektivität des Katalysators so verschieben, dass Reaktionen unterstützt werden, die dazu neigen, höhere Kohlenwasserstoffe zu bilden (vgl. Cheng [21]).

Fouling aufgrund von Kohlenstoffablagerungen

Hierbei kommt es zu Kohlenstoffablagerungen aus dem Reaktionsgemisch an der Katalysatoroberfläche, was zu einem Aktivitätsverlust aufgrund von Blockieren von Flächen und Poren kommt (vgl. Bartholomew [9]). Im fortgeschrittenen Stadium kann dies zu einem Zerfall von Katalysatorpartikeln und Verstopfen von Hohlräumen führen. Tabelle 3-3 zeigt die dafür verantwortlichen Mechanismen (vgl. Seemann [20]).

Tabelle 3-3: Mechanismen der Kohlenstoffentstehung (vgl. Seemann [20])

Bildungsmechanismus	Auswirkung	Bedingungen
Verschließen der Ni-Oberfläche (a)	Verringerung der äußeren Oberfläche	Geringes H ₂ /CO-Verhältnis, niedrige Temperaturen, Aromaten vorhanden
Verstopfung von Nano- und Mesoporen (b)	Verringerung der inneren Oberfläche	Geringes H ₂ /CO-Verhältnis, niedrige Temperaturen, Aromaten vorhanden
Whisker-Kohlenstoff (c)	Verlust an aktivem Nickel durch Aufbrechen der Katalysatoroberfläche	Geringes H ₂ /CO-Verhältnis, hohe Temperaturen, Aromaten und ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorhanden

Verschlossene, äußere Katalysatoroberflächen (a) können aufgrund von benachbarten aktiven Nickels einfach regeneriert werden. Bei verstopften Poren (b) ist dies ungleich schwieriger. Durch Whisker-Kohlenstoff deaktivierte Katalysatoren (c) können nicht regeneriert werden, da es hierbei zu einer Zerstörung des Katalysatorpartikels kommt. Bei der Bildung von Whiskern löst sich Kohlenstoff im Nickel und diffundiert an die Grenzschicht zwischen Nickel und Trägermaterial. Abb. 3-10 zeigt die beschriebenen Formen der Kohlenstoffablagerung.

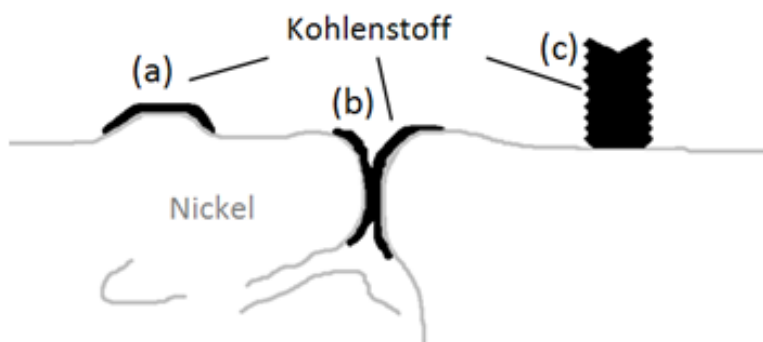


Abbildung 3-9: Formen der Kohlenstoffablagerung (vgl. Seemann [20])

Anhaltspunkt, ob Kohlenstoffbildung zu erwarten ist, gibt das in Kapitel 3.3 erwähnte Dreiecksdiagramm (Abb. 3-8). Hier sei auch nochmals erwähnt, dass sich die Zugabe von Wasser positiv hinsichtlich der Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen auswirkt. Jedoch können Synthesegas-Zusammensetzungen, welche im Dreiecksdiagramm nicht im Kohlenstoffgebiet liegen, aus kinetischen Gründen (z.B. hoher Anteil an polyaromatischen Kohlenwasserstoffen) Kohlenstoffablagerungen verursachen.

Bei Kohlenstoffablagerungen unterscheidet man zwischen Carbon- und Cokeablagerungen (vgl. Bartholomew [9]). Carbon entsteht aus der Dissoziation von Kohlenmonoxid bzw. Methan, Coke durch den Zerfall oder der Kondensation höherer Kohlenwasserstoffe.

4. Versuchsaufbau

Der im Zuge der Diplomarbeit verwendete Versuchsaufbau (Abbildung 4-1) lässt sich in drei Hauptkomponenten gliedern. Dies sind die allotherme Wirbelschichtvergasungsanlage, der Katalyseprüfstand sowie eine mobile Gasregelstrecke.

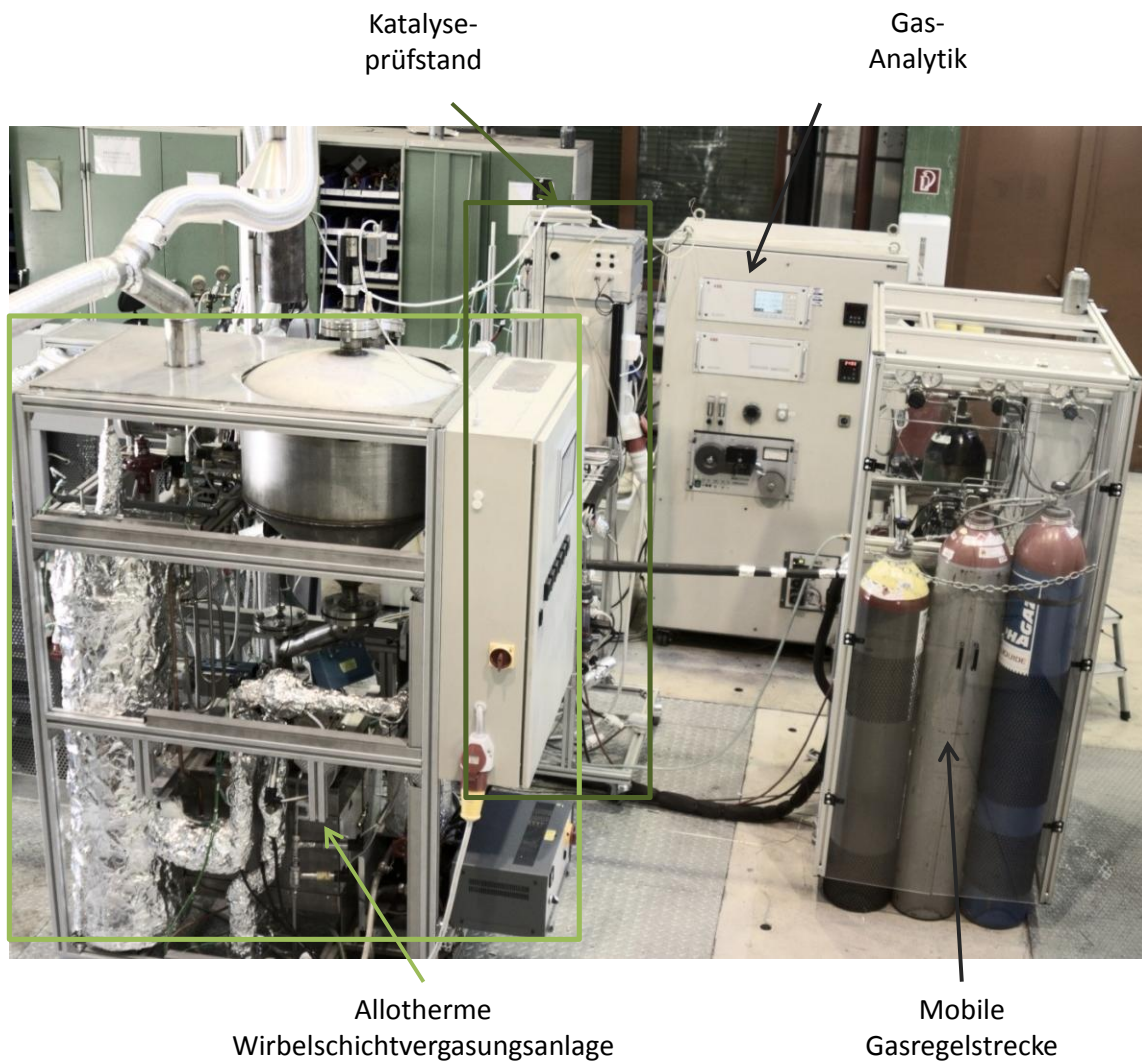


Abbildung 4-1: Bild des gesamten Versuchsaufbaus

Die Vergasungsanlage dient dabei der Herstellung von Synthesegas, welches unter anderem mit Teer und Schwefel verunreinigt ist. Diese Verunreinigungen werden im Katalyseprüfstand entfernt sowie das Gas in Roh-SNG umgesetzt. Mithilfe der mobilen Gasregelstrecke wird der eingesetzte Katalysator aktiviert bzw. deaktiviert.

Zur Prozesskontrolle bzw. Prozessdiagnostik werden diverse Analysegeräte verwendet, um Permanentgaszusammensetzungen, Schwefelwasserstoff und Teer zu messen. Abbildung 4-2 zeigt das Fließschema des Versuchsaufbaus.

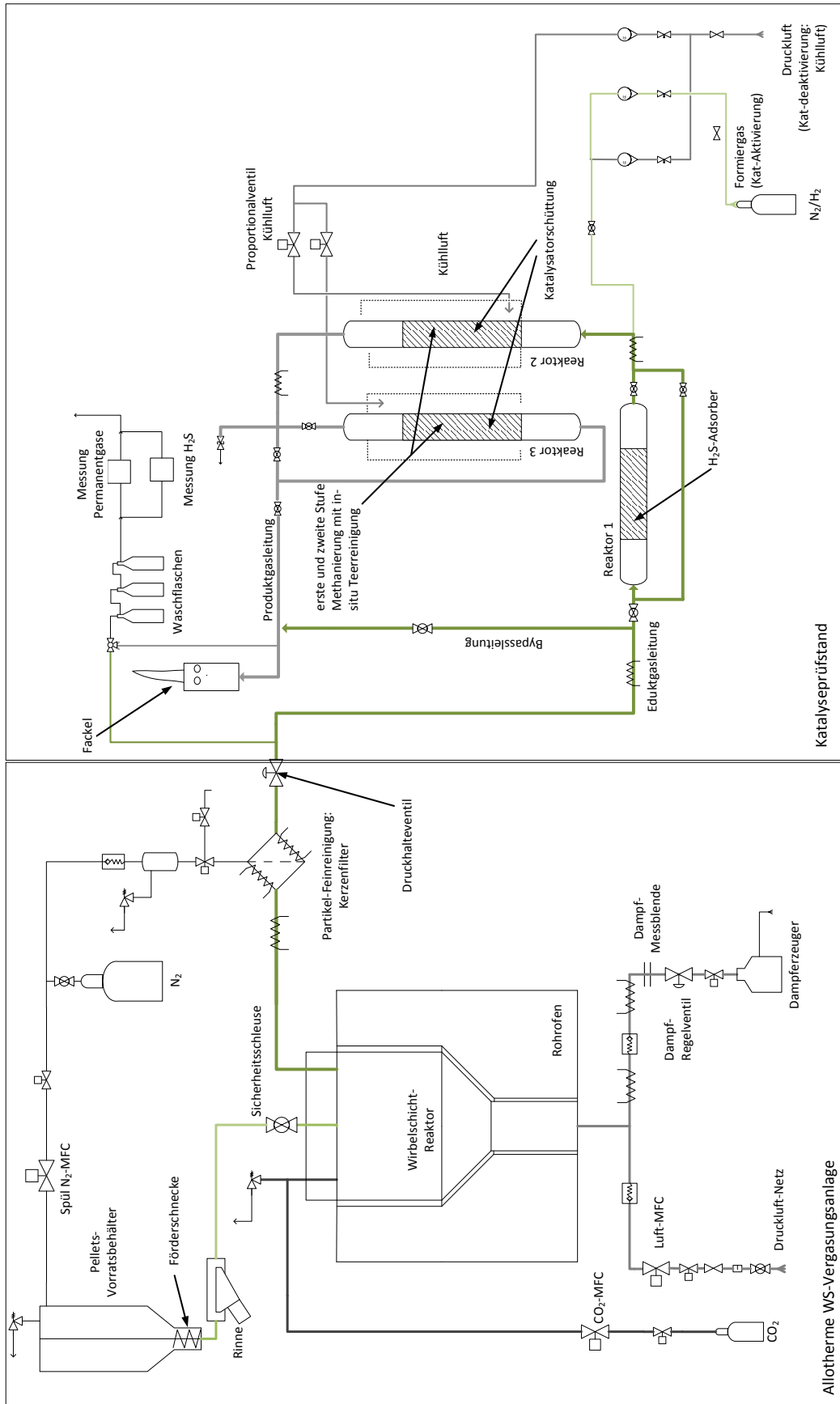


Abbildung 4-2: vereinfachtes Fließschema der gesamten Anlage (nach Kienberger [2] angepasst)

4.1. Allotherme Wirbelschichtvergasungsanlage

Bei der hier verwendeten Vergasungsanlage handelt es sich um einen druckaufgeladenen, allothermen Wirbelschichtvergaser. Ausgelegt ist die Anlage für eine maximale Brennstoffleistung von 5 kW, im Zuge dieser Diplomarbeit wurde sie mit 1,5 kW betrieben. Die Vergasung findet bei 1 bar_ü statt, als Vergasungs- als auch als Fluidisierungsmedium dient Wasserdampf. Bei der allothermen Vergasung wird die benötigte Wärme von außen zugeführt. Dies wurde bei diesem Versuchsaufbau mit einem elektrisch beheizten Rohrofen realisiert.

Als Brennstoff dienen Holzpellets nach ÖNORM M 7135 [22], welche im Pelletsbehälter gespeichert werden. Dieser hat ein Fassungsvermögen von 110 Litern und wird mit Stickstoff in Richtung Vergasungsreaktor gespült, um ein Rückströmen bzw. Diffundieren von Wasserdampf in den Pelletsbehälter zu verhindern. Die Pellets gelangen mithilfe einer Dosierschnecke, welche mit einem Drehstromsynchrontriebemotor angetrieben wird, über das Förder- sowie das Fallrohr in den Vergasungsreaktor (siehe Abbildung 4-3).

Das Vergasungsmedium wird mit einem Sattdampferzeuger produziert und anschließend mittels Begleitheizungen auf ungefähr 400°C überhitzt. Der momentane Dampfmassenstrom wird durch Messung des Druckverlustes an einer Blende ermittelt und mittels eines Regelventils eingestellt. Ein Rückschlagventil verhindert einen eventuellen Rückstrom in den Dampferzeuger.

Das im Vergasungsreaktor produzierte Rohsynthesegas strömt über eine Sintermetall-Filterkerze, in welcher Partikel und Alkalimetalle bei einem Temperaturniveau von 350-500°C abgeschieden werden.

Für eine genauere Beschreibung der verwendeten Wirbelschichtvergasungsanlage sei auf Terkovics [23] verwiesen, für eine detaillierte Betriebsanleitung auf Loidolt [24].

In Abbildung 4-3 ist das Fließbild der allothermen Wirbelschichtvergasungsanlage dargestellt.

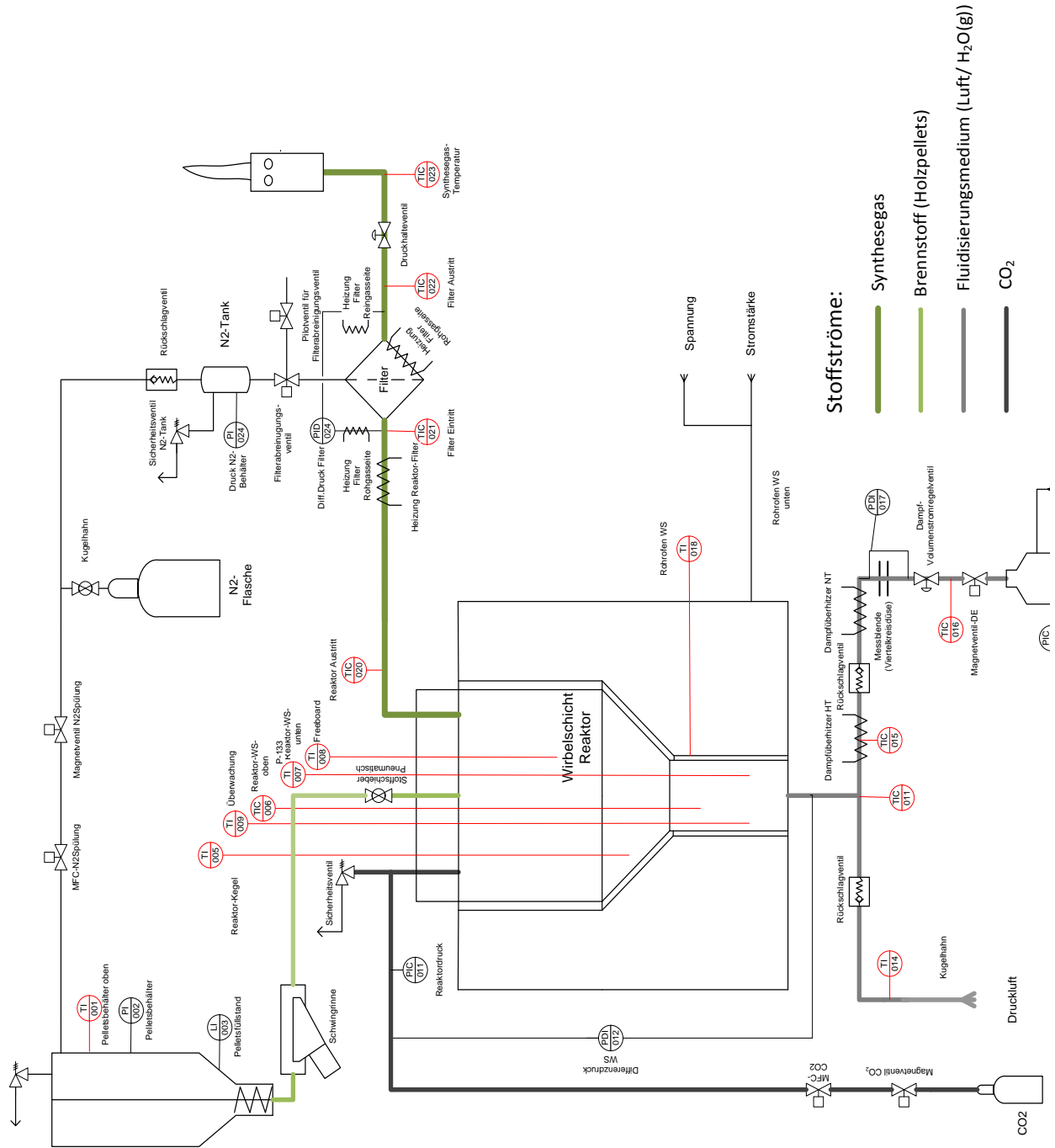


Abbildung 4-3: Fließschema der Vergasungsanlage (nach Kienberger [2] angepasst)

4.2. Katalyseprüfstand

Das mithilfe der allothermen Wirbelschichtvergasung produzierte, mit Teer und Schwefelverbindungen verunreinigte Synthesegas wird anschließend über den Katalyseprüfstand geleitet. Dieser besteht aus drei in Serie geschalteten Reaktoren. Dem isothermen Schwefeladsorber, dem adiabaten betriebenen Reaktor zur Gasreinigung, welcher in erster Linie der Teerreformierung dient, sowie dem luftgekühlten Methanierungsreaktor, dessen primäre Aufgabe das Verschieben des Gleichgewichts der am Nickelkatalysator ablaufenden Reaktionen in Richtung einer hohen CH_4 -Ausbeute (Methan-Synthese) ist. Alle Reaktoren des Prüfstands können mit Bypassleitungen überbrückt werden, sodass Tests der einzelnen Stufen durchgeführt werden können. Abbildung 4-4 stellt das Fließschema des Katalyseprüfstands dar.

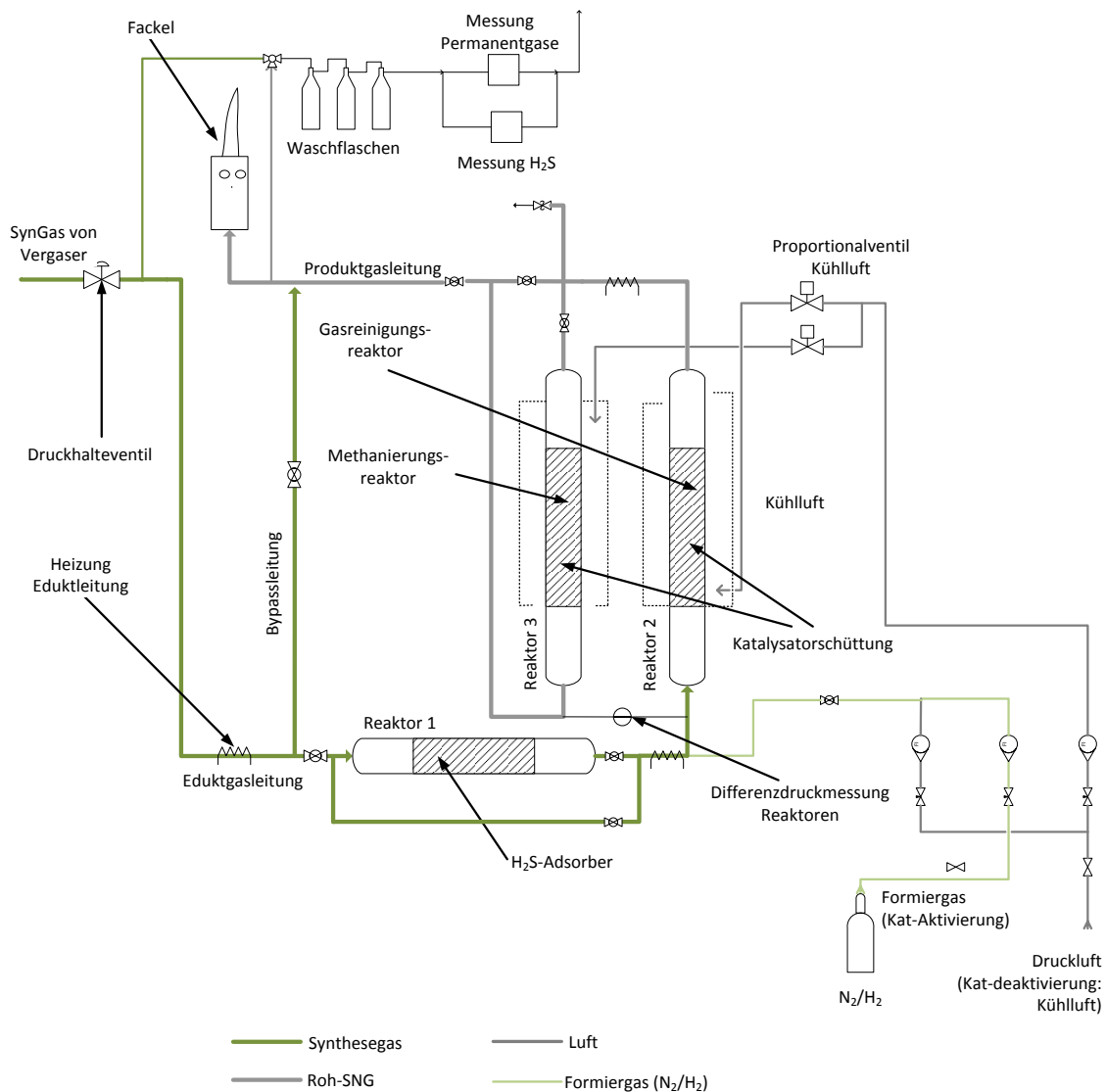


Abbildung 4-4: Fließschema des Katalyseprüfstands (nach Kienberger [2] angepasst)

4.2.1 Schwefeladsorber

Im Schwefeladsorber kommt es mithilfe von Metalloxiden zur Entschwefelung des Synthesegases. Eingesetzte Metalloxide sind Zinkoxid sowie Mischmetalloxide aus Zink-/Kupferoxid bzw. Zink-/Nickeloxid. Der Schwefeladsorber wird mit einem Heizband auf eine Temperatur von 350°C beheizt. Ziel ist eine isotherme Fahrweise des Adsorbers. In Abbildung 4-5 sieht man eine CAD-Zeichnung des Schwefeladsorbers (Einheit: mm).

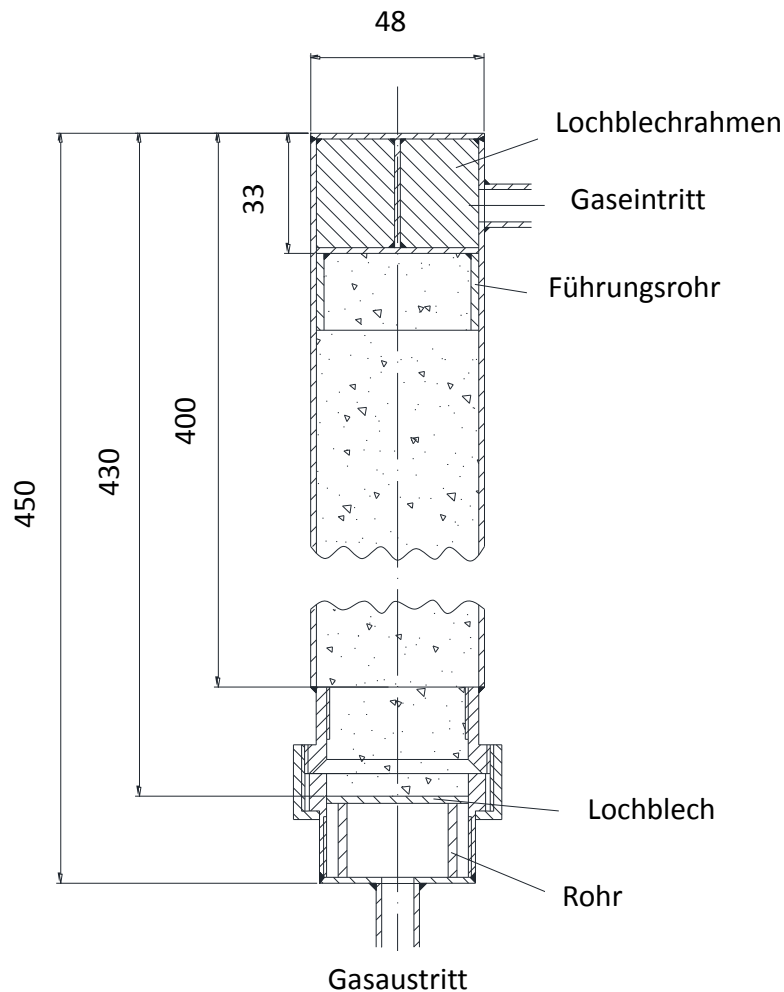


Abbildung 4-5: Zeichnung des Schwefeladsorbers

Aufgrund der Geometrie des Schwefeladsorbers und des Volumenstroms des Synthesegases, stellt sich eine bestimmte Raumgeschwindigkeit (GHSV) ein. Die Raumgeschwindigkeit ist wie folgt definiert:

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{Norm}}{V_{Schüttung}} \left[h^{-1} \right]$$

4-1

Oftmals werden vom Hersteller der untersuchten Adsorbentien Werte für die Raumgeschwindigkeit vorgegeben. Ist der Eduktgasvolumenstrom gegeben, kann unter Berücksichtigung der Vorgabe eines L/D-Verhältnisses der Schüttung, das Reaktorvolumen berechnet werden. Im vorhin beschriebenen Schwefeladsorber beträgt die Raumgeschwindigkeit im Betriebspunkt des Vergasers (siehe Kapitel 5.1) ungefähr 870 h^{-1} .

4.2.2 Reaktor zur Gasreinigung

Im Zuge dieser Diplomarbeit kommen hierfür zwei Reaktoren mit verschiedenen Geometrien zum Einsatz. Zum einen wird ein Reaktor mit einem Längen-Durchmesser-Verhältnis von 23,2 verwendet. Das Verhältnis des zweiten Reaktors beträgt 2,5, womit dieser eine langsamere Strömungsgeschwindigkeit hervorruft. Beide Reaktoren wurden so konstruiert, um im Betriebspunkt des Vergasers (siehe Kapitel 5.1) eine Raumgeschwindigkeit von ungefähr 2700 h^{-1} zu erhalten.

Am Eintritt des Reaktors kommt es bei einer Temperatur von 350°C zum Start der stark exothermen Methanierungsreaktion und damit zu einem Temperaturanstieg im Reaktor. Die resultierenden Temperaturen von rund 550°C werden für eine katalytische Umsetzung des Teers im Synthesegas verwendet. Da der Reaktor nicht ideal isoliert werden kann (quasi-adiabate Betriebsweise), bildet sich ein Temperaturprofil, analog zu Abb. 4-6, aus.

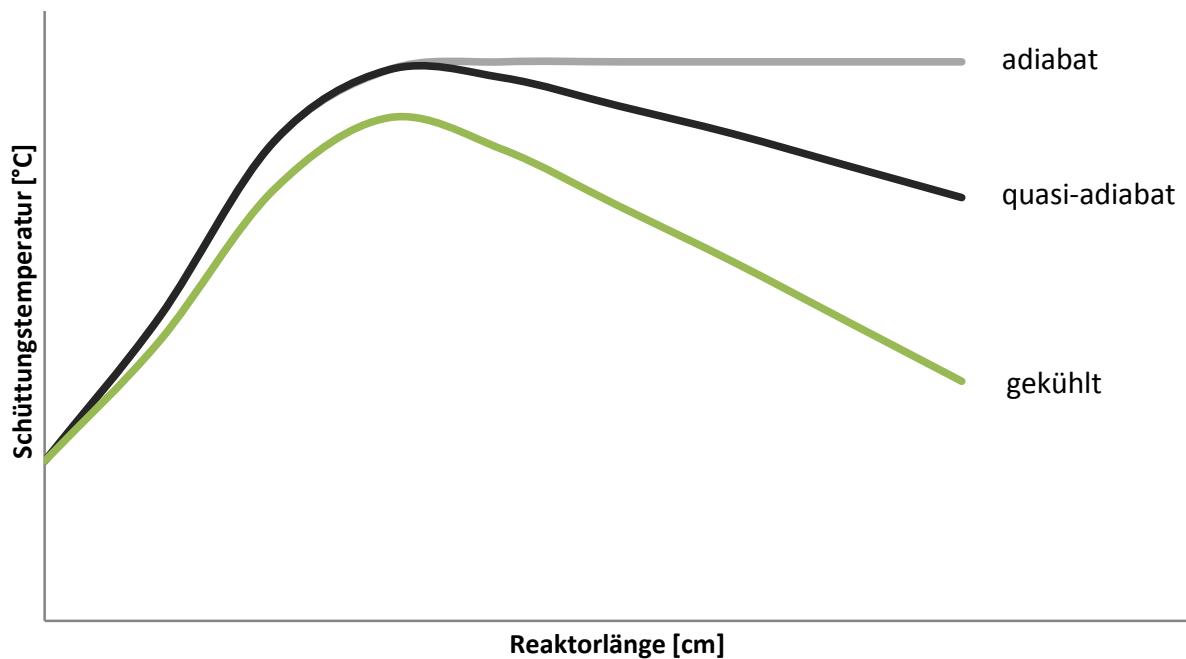


Abbildung 4-6: *adiabate, quasi-adiabate und gekühlte Reaktor-Betriebsweise*

Abbildung 4-7 zeigt die beiden Reaktoren zur Gasreinigung (Einheit: mm).

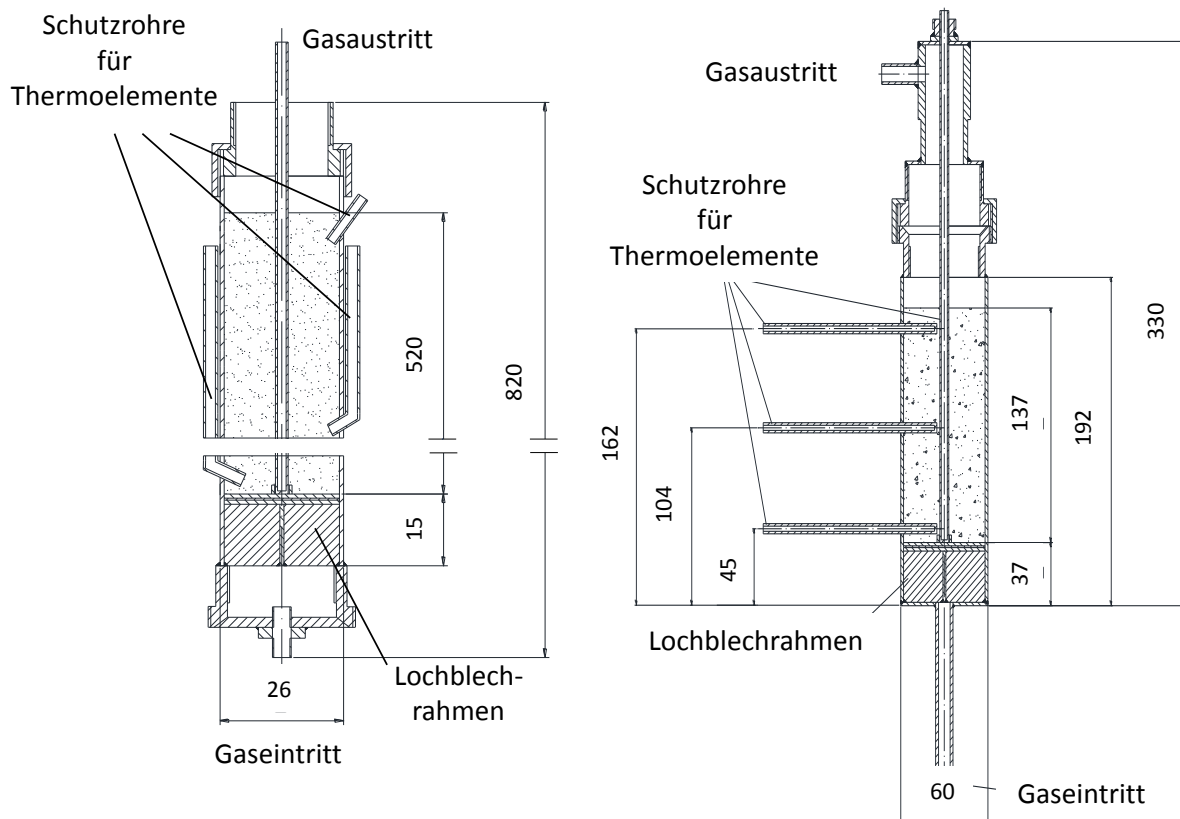


Abbildung 4-7: Zeichnung Gasreinigungsreaktor (links $L/D = 23,2$; rechts $L/D = 2,5$)

In einem Schutzrohr, welches axial im Reaktor montiert ist, befindet sich ein verschiebbares Thermoelement, womit ein axiales Temperaturprofil erstellt werden kann. Beim Reaktor mit dem L/D -Verhältnis von 2,5 kann außerdem ein radiales Temperaturprofil erstellt werden (siehe Abbildung 4-7).

4.2.3 Methanierungsreaktor

Der Methanierungsreaktor wird zum Verschieben des Gleichgewichts der ablaufenden Reaktionen hin zu einer hohen CH_4 -Ausbeute genutzt. Um eine optimale CH_4 -Ausbeute zu erreichen, wird der sich strömungsabwärts befindliche Teil des Reaktors mit Luft gekühlt. Auch hier kann mithilfe eines Thermoelements, welches sich in einem Schutzrohr befindet, ein Temperaturprofil erstellt werden. Beim Methanierungsreaktor kommt nur „Kat1“ zum Einsatz, bei einem L/D von 18,2 ergibt sich im Vergaserbetriebspunkt ein GHSV von ca. 1600 h^{-1} . Abbildung 4-8 stellte eine CAD-Zeichnung des Reaktors dar (Einheit: mm).

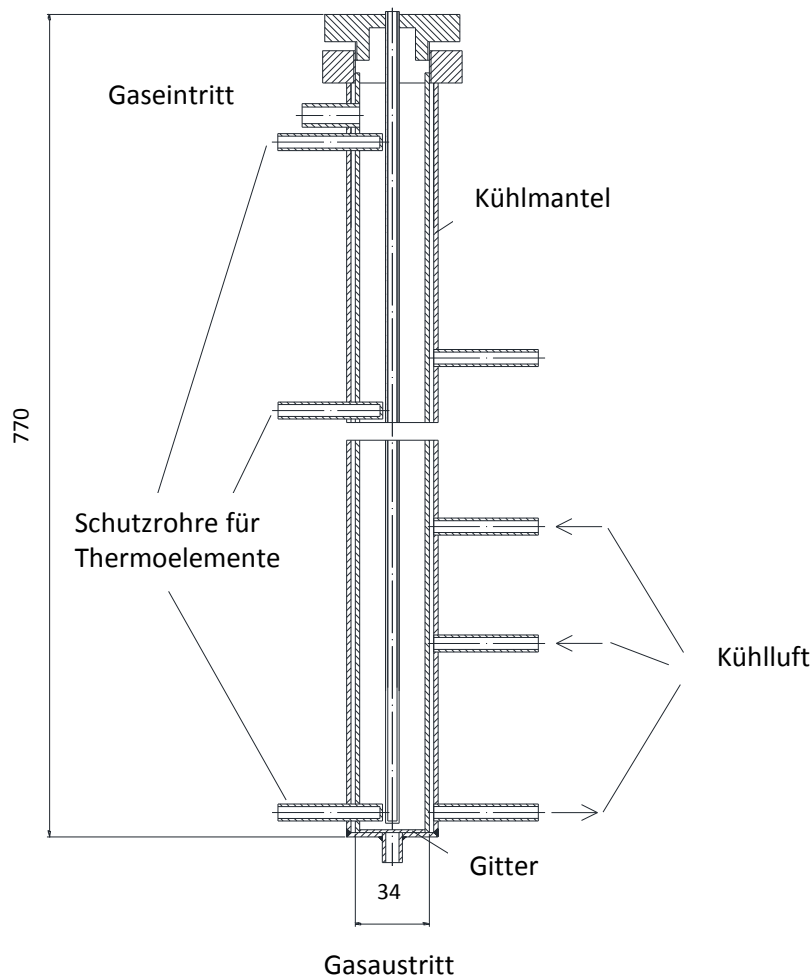


Abbildung 4-8: Zeichnung des Methanierungsreaktors

4.2.4 Aktivierung des Katalysators

Als Katalysator wird im Gasreinigungs- und Methanierungsreaktor Nickel eingesetzt, wobei drei verschiedene Typen zum Einsatz kommen. Diese werden im Folgenden mit „Kat1“, „Kat2“ und „Kat3“ bezeichnet. Jeder der genannten Katalysatoren besteht aus Nickeloxid. Die Katalysatoren müssen vor den Versuchen aktiviert werden. Dafür werden sie zuerst eine Stunde lang über einen Stickstoffvolumenstrom inertisiert. Danach wird das Katalysatorbett über eine Temperaturrampe von 40 K/h auf eine Temperatur von 200°C gebracht, wobei der Stickstoffspülstrom beibehalten wird. Wenn sich die Schüttung auf 200°C befindet, wird der Stickstoffstrom durch eine H₂/N₂-Gasmischung ersetzt, wobei der H₂-Anteil 20 Vol% beträgt. Der Wasserstoff und Stickstoff werden über die mobile Gasregelstrecke eingebracht. Mit einer Aufheizrate von 25 K/h wird der Gasreinigungsreaktor auf 500°C, der Methanierungsreaktor auf 380°C aufgeheizt. Die Aktivierung mit dem H₂/N₂-Gemisch hat für mindestens 15 Stunden zu erfolgen. Das Zinkoxid des Schwefeladsorbers muss nicht aktiviert werden.

4.2.5 Eingesetzte Katalysatoren

Tabelle 4-1: Daten der verwendeten Katalysatoren

Katalysator	Kat1	Kat2	Kat3
Partikelgröße	3 x 3 mm	1,9 mm	
Zusammen- setzung in Gew.-%	Nickelmonoxid 50- 75%	Nickelmonoxid 25-50%, Calciumaluminat <25%, Siliciumdioxid >20%, Graphite <=5%	Nickelmonoxid 50- 100%
Farbe	grau bis schwarz	grau	hellgrau
Schmelzpunkt		>700°C	>1600°C
Schüttdichte	950-1250 kg/m ³	1000 kg/m ³	1200 kg/m ³
Wasserlöslichkeit	schwerlöslich	unlöslich	unlöslich

4.3. Verwendete Messtechnik

Folgende Messtechnik kommt neben der Temperatur- und Druckermittlung an den in Abb. 4-3 und Abb. 4-4 gekennzeichneten Stellen zum Einsatz:

- Ermittlung der Permanentgaskonzentration
- Ermittlung der H₂S-Konzentration
- Ermittlung der organischen Schwefelkonzentration
- Ermittlung der Teer-Spezies

4.3.1 Ermittlung der Permanentgaskonzentration

Die Permanentgaskonzentration wird mit dem Gasanalysator AO2020 von ABB ermittelt. Dieser arbeitet zum einen mit dem Modul URAS 14, welches das Prinzip der nicht-dispersiven Infrarot Absorption nutzt und Messwerte für CO, CO₂ und CH₄ liefert. Das zweite Modul wird mit CALDOS 17 bezeichnet und arbeitet nach dem Prinzip der Wärmeleitfähigkeitsdetektion. Dieses Modul ermittelt die H₂-Konzentration. Für eine genaue Erklärung der Messprinzipien sei auf Kienberger [2] verwiesen.

4.3.2 Ermittlung der H₂S-Konzentration

Diese erfolgt mithilfe des Maihak MONOCOLOR 1N [25]. Hierbei befindet sich Bleiazetat auf einem Reagenzpapierstreifen, welches in einer trockenen Reaktion mit Schwefelwasserstoff reagiert. Der Papierstreifen verfärbt sich dabei von weiß auf braun, wobei die Intensität der Verfärbung ein Maß für die H₂S-Konzentration ist. Die Auswertung erfolgt mit einem optischen Verfahren, wobei die verschiedenen Lichtintensitäten des reflektierten Lichts des begasten bzw. unbegasten Papiers miteinander verglichen werden.

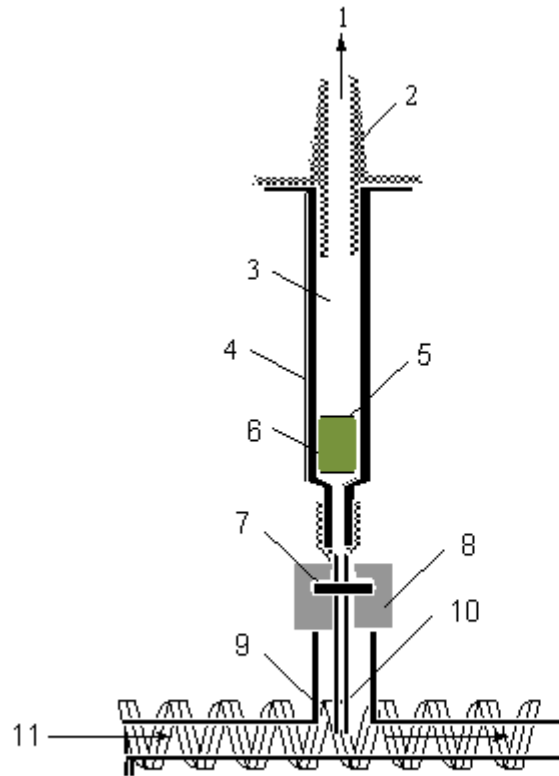
Diese Messung kann mithilfe von Dräger Kurzzeit-Prüfröhrchen überprüft werden, welche mit einer Indikatorsubstanz gefüllt sind. Je nach H₂S-Konzentration kommt es zu einem Farbumschlag dieser Substanz.

4.3.3 Ermittlung der organischen Schwefelkonzentration

Der organische Schwefel wird mit dem Gaschromatographen Varian CP-3800 ermittelt. Hauptkomponenten sind der Injektor zum Injizieren von Flüssigproben, die Säule, in der die chromatographische Trennung nach den Siedepunkten der Komponenten abläuft und der Pulsed Flame Photometric Detector, in dem die Detektion durch Verbrennung der von der Säule einströmenden Komponenten erfolgt. Für nähere Angaben sei auf Zuber [26] verwiesen.

4.3.4 Ermittlung der Teer-Spezies

Die Teerzusammensetzung wird mithilfe der SPA (solide phase adsorption) –Methode (vgl. Brage und Yu [27], Brage, et al. [28]) ermittelt. Dabei wird eine definierte Produktgasmenge über einen Aminophasenadsorber geleitet, anschließend die Teerfraktion aus dem Adsorbens extrahiert und mittels Gaschromatographie-Massenspektroskopie (GC-MS) bzw. Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektion (GC-FID) untersucht. Die Analyse der Proben erfolgt an der KTH in Stockholm. Leichte Teere können schlecht adsorbiert werden und die Löslichkeit bei der Extraktion schwerer Teere ist beschränkt. Dadurch kann es bei bestimmten Teer-Spezies zu Einbußen in der Messgenauigkeit kommen (vgl. Neeft, et al. [29]). Abbildung 4-9 zeigt eine SPA-Probenahmestelle.



Legende:

- | | |
|--|----------------------|
| 1: Leitung zur Probenahmespritze
bzw. Probenahmepumpe | 7: Septum |
| 2: Adapter | 8: Verschraubung |
| 3: Sample Reservoir | 9: T-Stück |
| 4: Adsorbens-Patrone | 10: Probenahme-Nadel |
| 5: Fritte | 11: Begleitheizung |
| 6: Aminophasen Adsorbens | |

Abbildung 4-9: Messaufbau für die SPA-Methode (vgl. Brage und Yu [27])

5. Experimenteller Teil

Abbildung 5-1 zeigt das vereinfachte Fließschema des Katalyseprüfstands. Der Schwefeladsorber wurde erst nach Durchführung der Versuchsgruppe 1 installiert (siehe Kapitel 5.5).

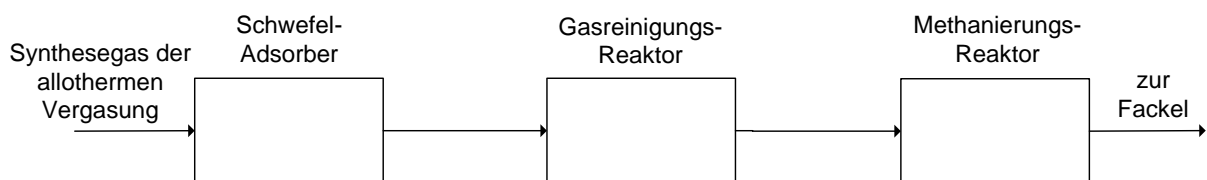
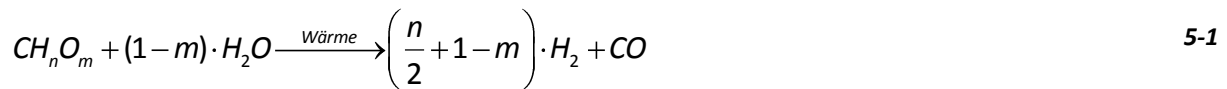


Abbildung 5-1: vereinfachtes Fließschema des Katalyseprüfstands

Im Schwefeladsorber kommt es zunächst zu einer Entschwefelung des Synthesegases. Danach strömt das Gas durch den Gasreinigungsreaktor, in dem die Teere durch Nutzung des durch die stark exotherme Methanierungsreaktion hervorgerufenen Temperaturanstieges katalytisch umgesetzt werden. Letztendlich wird im Methanierungsreaktor das Gleichgewicht der ablaufenden Reaktionen hin zu einer hohen CH_4 -Ausbeute verschoben.

5.1. Versuchsbedingungen Synthesegas

Während der Versuche wurden die Vergasungsparameter und somit die Qualität des zugeführten Synthesegases konstant gehalten. Mithilfe der in Kapitel 4 beschriebenen Dosierschnecke wurde ein Pelletsmassenstrom von 0,298 kg/h eingestellt, woraus bei einem unteren Heizwert von 5,041 kWh/kg eine Brennstoffleistung \dot{Q}_{Br} von 1,5 kW folgt. Des Weiteren wird die Produktgaszusammensetzung vom Vergasungsmedium beeinflusst. Der stöchiometrische Wasserdampfbedarf kann über die allgemeine Reformierungsreaktion (Gleichung 5-1) des trockenen Brennstoffs CH_nO_m berechnet werden.



Für den minimalen Dampfbedarf $x_{H_2O, \min}$ gilt:

$$x_{H_2O, \min} = \frac{\tilde{M}_{H_2O}}{\tilde{M}_{CH_nO_m}} \cdot (1-m) = \frac{18}{12+n+16 \cdot m} \cdot (1-m) \left[\frac{kg_{H_2O}}{kg_{Brennstoff}} \right] \quad 5-2$$

Damit kann der Wasserdampfüberschuss σ (auch Dampfzahl genannt) berechnet werden:

$$\sigma = \frac{x_D}{x_{H_2O, \min}} \quad 5-3$$

x_D stellt dabei die tatsächlich zugeführte Dampfmenge dar. Für die Versuche wurde der Dampfmassenstrom mit 0,34 kg/h vorgegeben, wodurch sich eine Dampfzahl von 4 ergibt. Der Stickstoffstrom zur Spülung des Pelletsbehälters wurde mit 0,15 kg/h festgelegt, der Reaktionsdruck mit 1 bar_ü und die Reaktortemperatur mit 820-850°C. In Tabelle 5-1 sind die Vergasungsparameter noch einmal angeführt.

Tabelle 5-1: Vergasungsparameter

Temperatur	Druck	σ	\dot{m}_{N_2}	\dot{Q}_{Br}
820-850°C	1 bar _ü	4	0,15 kg/h	1,5 kW

Abb. 5-2 zeigt die daraus resultierende, mittlere Permanent-Zusammensetzung des feuchten Synthesegases, welche bei allen Versuchen reproduzierbar ist.

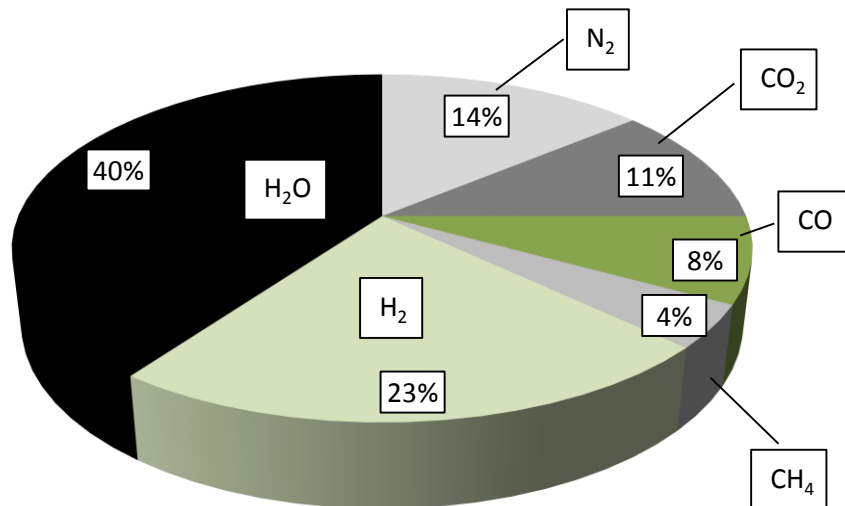


Abbildung 5-2: mittlere Zusammensetzung des feuchten Synthesegases in Vol%

Abbildung 5-2 zeigt jedoch den Mittelwert der einzelnen Komponenten. Die Zusammensetzung des Synthesegases ist gewissen Schwankungen unterworfen, wie in Abbildung 5-3 zu sehen ist. Die Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf der trockenen Synthesegaszusammensetzung.

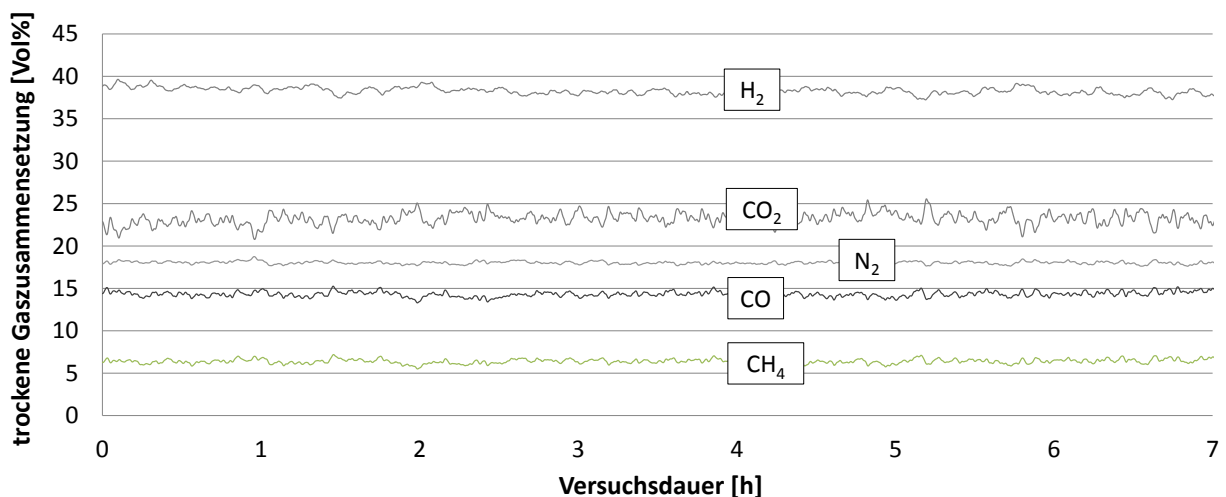


Abbildung 5-3: zeitlicher Verlauf der trockenen Synthesegaszusammensetzung in Vol%

Das Gas weist einen mittleren Teergehalt von 4,2 g/Nm³. Dieser Wert kann aber je nach Vergasungstemperatur deutlich schwanken. So ergeben sich teilweise Teerwerte von 1,2 g/Nm³ bei einer Vergasungstemperatur von 850°C, bei 800°C kommen jedoch sogar Werte von 10 g/Nm³ zustande. In Abbildung 5-4 ist eine Sensitivitätsanalyse der Teerkonzentration dargestellt.

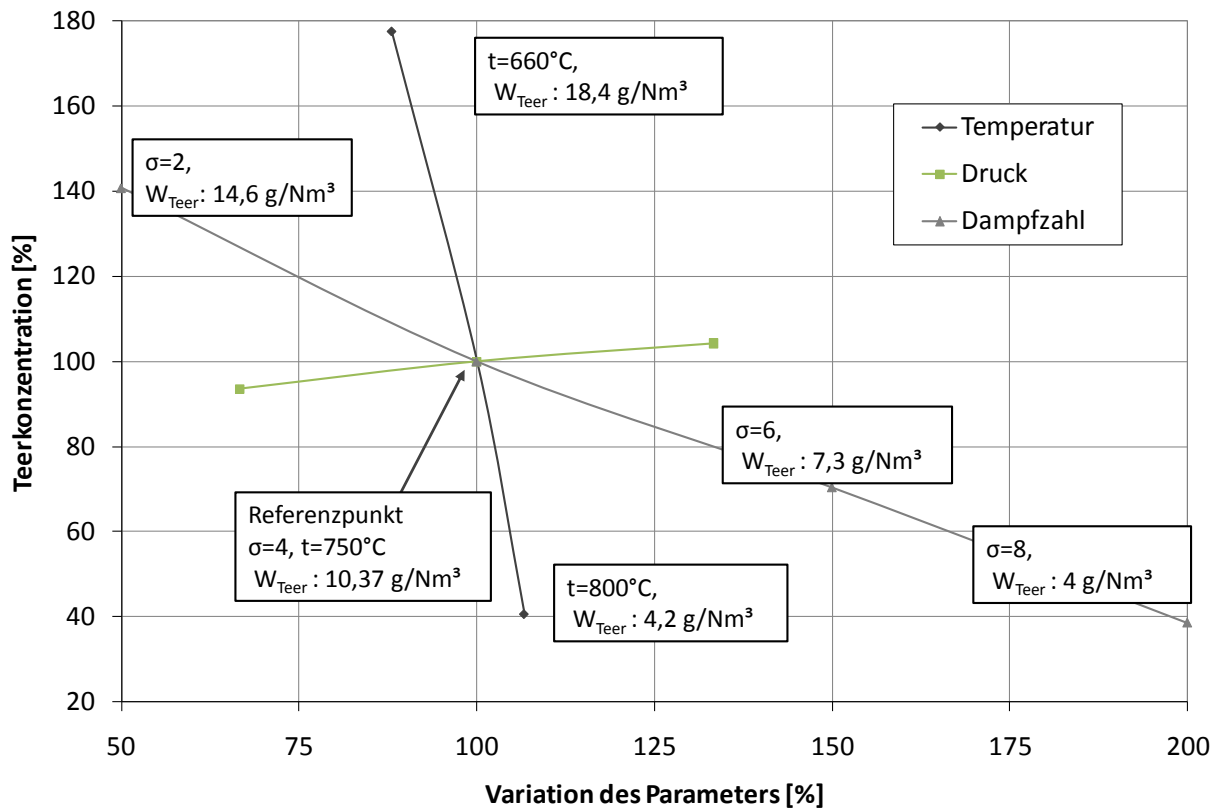


Abbildung 5-4: Abhängigkeit der Teerbildung von den Vergasungsbedingungen t, p und σ (Kienberger [2])

Es ist zu erkennen, dass die Vergasungstemperatur sehr starken Einfluss auf die Teerbeladung des Synthesegases hat. Wie deutlich zu sehen ist, ist auch die Dampfzahl σ von Bedeutung. Eine eher geringe Rolle hinsichtlich der Teerkonzentration spielt der Vergasungsdruck.

Tab. 5-2 zeigt die durchschnittliche Zusammensetzung der Teerkomponenten, ermittelt mit der SPA-Methode.

Tabelle 5-2: Leit-Teerkomponenten im Synthesegas

Summe der Teere ohne BTX	4,24 g/Nm ³
Leitsubstanzen	
Naphthalin	1,63 g/Nm ³
Inden	0,41 g/Nm ³
Acenaphthylen	0,35 g/Nm ³
Phenanthren	0,34 g/Nm ³
Fluoranten	0,19 g/Nm ³

Abbildung 5-5 zeigt das Teerbeladungsdiagramm einer typischen SPA-Probe aufgedgliedert in ECN-Klassen.

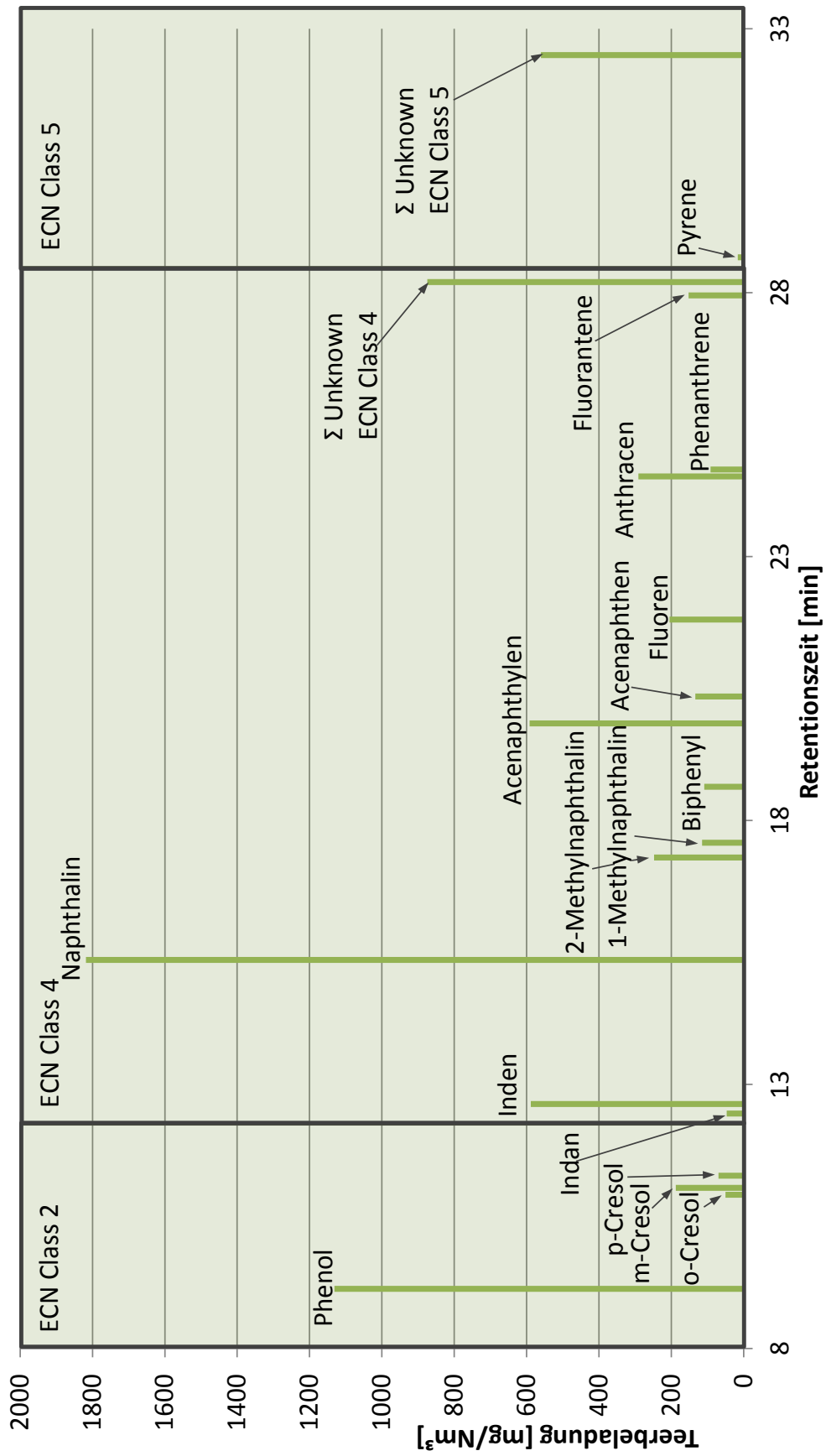


Abbildung 5-5: Typische Teerbelastung Synthesegas

Weiters hatte das Synthesegas einen Schwefelwasserstoffanteil von durchschnittlich 10 ppm. In der Arbeit von Zuber [26] wurden als Hauptkomponenten an organischem Schwefel ungefähr 0,8 ppm Thiophen und 0,15 ppm Benzothiophen gemessen. Auch der Schwefelwasserstoffverlauf ist zeitlichen Schwankungen unterworfen, was in Abbildung 5-6 zu sehen ist.

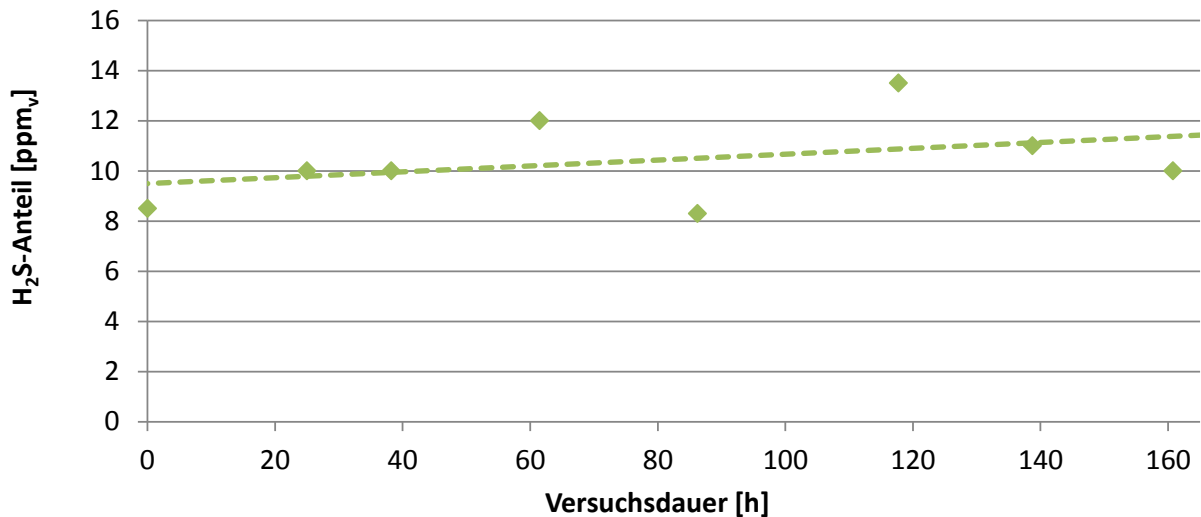


Abbildung 5-6: zeitlicher Verlauf des Schwefelwasserstoffanteils im Synthesegas

Der Koksumsatz X_C betrug je nach Versuch zwischen 35 und 70%. Er errechnet sich nach folgender Formel.

$$X_C = \frac{\dot{m}_{\text{Brennstoff}} \cdot FC - \dot{m}_{\text{Koks}}}{\dot{m}_{\text{Brennstoff}} \cdot FC} \quad 5-4$$

FC ist dabei der aus der Proximalanalyse (vgl. Demirbas [30]) bekannte „Fixed Carbon“-Anteil, also der Anteil des festen Kohlenstoffs der Biomasse.

Abbildung 5-7 zeigt die Betriebspunkte der allothermen Wasserdampfvergasung im CHO-Dreiecksdiagramm. Alle Betriebspunkte befinden sich auf der Mischungsgeraden des Brennstoffs ($\text{CH}_{1,36}\text{O}_{0,61}$) mit Wasser. Brennstoff und Wasser müssen dazu auf die einmolare CHO-Zusammensetzung umgerechnet werden. Betriebspunkte mit verschiedenen Dampffzahlen können nun aufgetragen werden. In diesem Fall eine Dampffzahl σ von 4, mit der man sich, wie in Abbildung 5-7 ersichtlich, außerhalb des Kohlenstoffabscheidungsgebiets befindet.

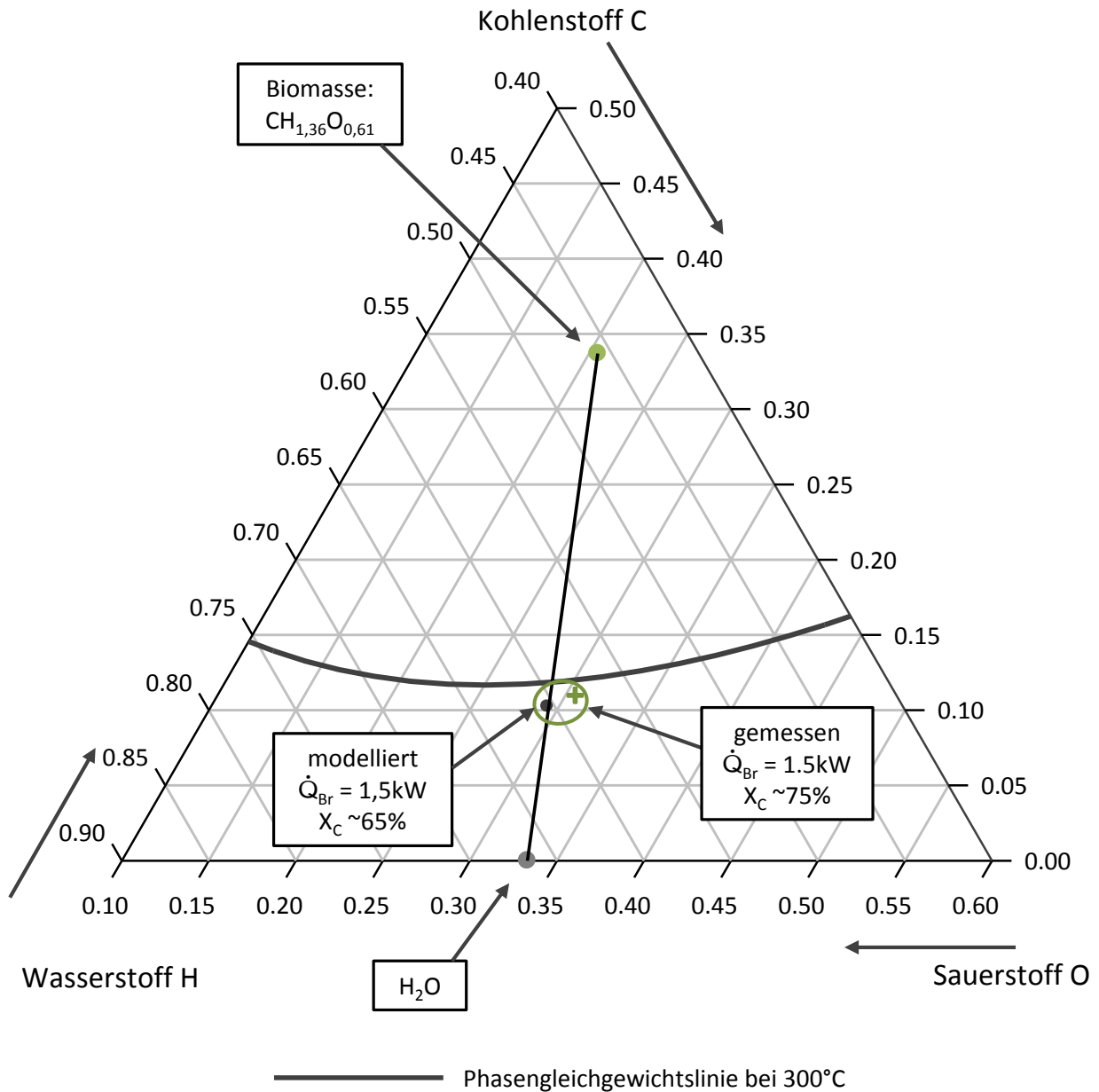


Abbildung 5-7: Allotherme Wasserdampfvergasung im CHO-Dreiecksdiagramm (Kienberger [2])

In Tabelle 5-3 sind die wichtigsten Synthesegasdaten nochmals zusammengefasst.

Tabelle 5-3: Zusammenfassung der wichtigsten Synthesegasdaten

Mittlere Anteile im feuchten Synthesegas:	
N ₂	14%
CO ₂	11%
CO	8%
CH ₄	4%
H ₂	23%
H ₂ O	40%
Teerkonzentration	4,2 g/Nm ³
Schwefelwasserstoff	10 ppm _v
Thiophen	0,8 ppm _v
Benzothiophen	0,15 ppm _v
Gasvolumenstrom	0,95 m ³ /h

5.2. Versuchsdurchführung

Zweck dieser Diplomarbeit ist die Untersuchung der Deaktivierung des Katalysators im Gasreinigungsreaktor (vergleiche Abbildung 5-1), welcher quasi-adiabat betrieben wird. Hier läuft die katalytische Teereinigung parallel zum Methanierungsprozess ab. In Versuchsgruppe 1 wird versucht, die Deaktivierung des Katalysators durch Beheizen des Reaktors zu verzögern.

In Versuchsgruppe 2 wird das Synthesegas entschwefelt, indem es vor Eintritt in den Gasreinigungsreaktor über einen Schwefeladsorber strömt. Als Adsorbentien kommen hierbei Zink-, Nickel- und Schwefeloxid zum Einsatz.

Eine veränderte Reaktorgeometrie kommt in Versuchsgruppe 3 zum Einsatz. Ein verkürzter, aber dafür verbreiteter Reaktor sorgt für eine niedrigere Durchströmungsgeschwindigkeit.

Letztendlich werden in Versuchsgruppe 4 noch zwei weitere Katalysatortypen getestet.

In Tabelle 5-4 sind diese Versuchsgruppen im Detail aufgelistet. Wie erwähnt, wird in den ersten Versuchen ein längerer Reaktor verwendet, wodurch dieser zweizonig (Zone 1 und Zone 2) beheizt werden kann. Grau hinterlegte Versuche sind Doppelbestimmungen des jeweils vorhergehenden Versuchs.

Tabelle 5-4: Versuchsmatrix

Versuchs- gruppe	Versuch	Reaktor-	Reaktor-	Entschwefelung	L/D-	Katalysator
		temperatur	temperatur			
		Zone 1	Zone 2		Verhältnis	
1	1	450°C	450°C	ohne	23,2	Kat 1
	2	350°C	350°C	ohne	23,2	Kat 1
	3	350°C	350°C	ohne	23,2	Kat 1
	4	350°C	450°C	ohne	23,2	Kat 1
	5	350°C	450°C	ohne	23,2	Kat 1
	6	350°C	500°C	ohne	23,2	Kat 1
2	7	350°C	450°C	ZnO	23,2	Kat 1
	8	350°C	450°C	ZnO/CuO	23,2	Kat 1
	16	350°C	350°C	ZnO/NiO	2,5	Kat 1
3	9	-	350°C	ZnO	2,5	Kat 1
	10	-	350°C	ZnO	2,5	Kat 1
	11	-	350°C	ZnO	2,5	Kat 1
4	12	-	350°C	ZnO	2,5	Kat 2
	13	-	350°C	ZnO	2,5	Kat 2
	14	-	350°C	ZnO	2,5	Kat 3
	15	-	350°C	ZnO	2,5	Kat 3

Die Dauer für jeden Versuch wurde mit 200 Stunden festgelegt. Unterbrechungen wurden dabei nicht miteingerechnet. Es zählte nur die Zeit, in der nicht nur der Vergaser, sondern auch der Katalyseprüfstand in Betrieb war. Nach jedem Versuch wurde der Gasreinigungsreaktor mit 350 ml neuem Katalysatormaterial befüllt.

Wie bereits erwähnt, sind am Katalyseprüfstand zwei bzw. ab Versuchsgruppe 2 drei (zusätzlich der Schwefeladsorber) Reaktoren installiert. Die Parameter am zuletzt durchströmten Methanierungsreaktor (vergleiche Abbildung 5-1) werden während aller Versuche nicht verändert. Um eine maximale CH₄-Ausbeute zu generieren, wird der Reaktor auf 250°C gekühlt. Abbildung 5-8 zeigt die durchschnittliche Gaszusammensetzung nach dem Methanierungsreaktor.

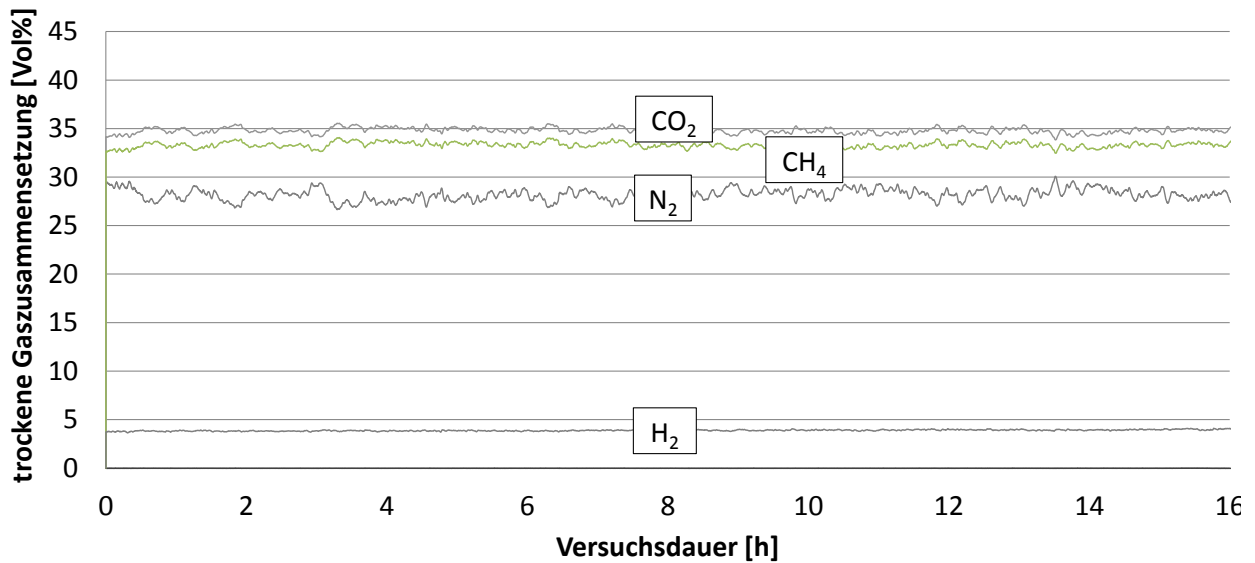


Abbildung 5-8: Trockene Gaszusammensetzung nach dem Methanierungsreaktor

Tabelle 5-5 zeigt die mittlere Zusammensetzung des feuchten Gases nach dem Methanierungsreaktor, welches auch als Roh-SNG bezeichnet wird. Der Teergehalt ist jener nach dem Gasreinigungsreaktor, da nach dem Methanierungsreaktor keine SPA-Proben genommen wurden. Vermutlich hat der Methanierungsreaktor keinen Einfluss auf den Teergehalt, jedoch müsste das mit weiteren Versuchen im Detail geklärt werden.

Tabelle 5-5: Zusammensetzung des feuchten Gases nach dem Methanierungsreaktor

Mittlere Anteile im feuchten Gas nach dem Methanierungsreaktor	
N ₂	16%
CO ₂	20%
CH ₄	19%
H ₂	4%
H ₂ O	41%
Teerkonzentration	0,6 g/Nm ³
Schwefelwasserstoff	nicht detektierbar
Thiophen	nicht detektierbar
Benzothiophen	nicht detektierbar

5.2.1 Ermittlung der Deaktivierung

Ziel dieser Diplomarbeit ist es, Einflussfaktoren auf die Katalysatordeaktivierung zu untersuchen. Dafür ist es jedoch notwendig, den Grad dieser Deaktivierung zu bestimmen. Während dieser Arbeit wurde für diese Bestimmung ein neues Verfahren entwickelt.

Wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, kann über ein axial verschiebbares Thermoelement ein Temperaturprofil über die Länge des Reaktors erstellt werden. Während eines jeden Versuchs wurde täglich eine solche Temperaturmessung durchgeführt und in einem Diagramm aufgetragen. Abbildung 5-9 zeigt beispielhaft die Kurvenverläufe für einen Versuch. Die Unterteilung in 1 cm-Abschnitte wird für die numerische Integration benötigt (siehe später in diesem Kapitel).

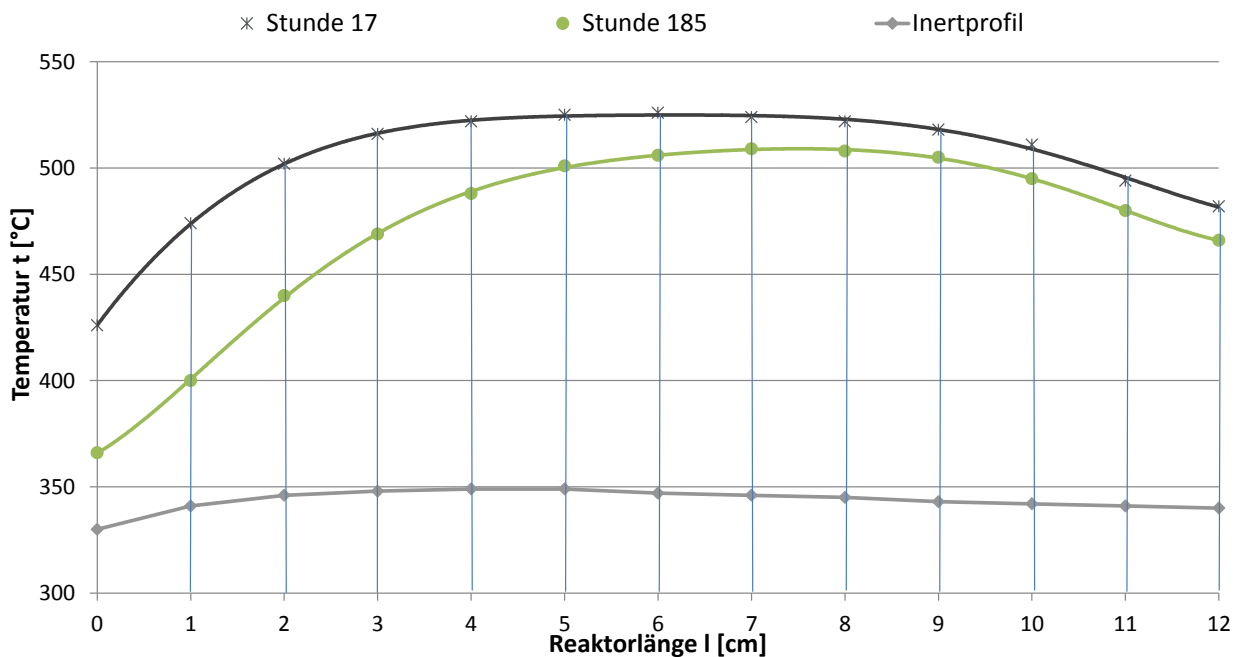


Abbildung 5-9: Temperaturprofil über die Reaktorlänge (Versuch 9, siehe Kapitel 5.2)

In Abbildung 5-9 sind die Temperaturprofile eines Versuchs dargestellt, welcher mit dem kurzen Reaktor durchgeführt wurde. Abbildung 5-10 zeigt Temperaturprofile des langen Reaktors. Die Ermittlung der Deaktivierung wird in beiden Fällen mit der gleichen Methode durchgeführt.

Die obere Kurve in Abbildung 5-9 zeigt die Temperaturverteilung im Reaktor zur Versuchsstunde 17. Zu diesem Zeitpunkt wurde bei diesem Versuch zum ersten Mal ein Temperaturprofil erstellt. Es ist zu erkennen, dass der Temperaturpeak bei ungefähr 6 cm Reaktorlänge liegt. Die mittlere Kurve stellt die Temperaturverteilung zur Versuchsstunde 185 dar, das letzte Temperaturprofil dieses Versuchs. Der Peak (Lage der maximalen Temperatur) liegt ungefähr bei 8 cm. Außerdem ist ersichtlich, dass die Fläche unter der Kurve im Gegensatz zur Fläche unter der oberen Kurve abgenommen hat. Der Unterschied dieser Profile ergibt sich aufgrund des Aktivitätsverlusts des Katalysators.

Die untere Kurve stellt das Inertprofil dar. Es handelt sich hierbei um ein Temperaturprofil des beheizten Reaktors, der mit einem Inertgas, in diesem Fall Stickstoff, durchströmt wird. Der Volumenstrom wird mit 0,95 Nm³/h eingestellt, wodurch sich bis auf die exotherme Methanierungsreaktion die gleichen Bedingungen wie während eines Versuchs ergeben. Die Flächendifferenz zwischen Inertprofil und den Profilen im Versuch kommt aufgrund dieser exothermen Methanierungsreaktion zustande, welche, um ablaufen zu können, katalytisch aktiviert werden muss.

Mithilfe des Flächenverlusts kann nun die Katalysatordeaktivierung bestimmt werden. Dazu werden zunächst die Flächen zwischen der Start- bzw. Endkurve und der 0°C-Geraden (A_1 bzw. A_2 in cm²·°C) mithilfe von numerischer Integration berechnet. Die Temperaturprofile des langen Reaktors (siehe Abbildung 4-7 links) werden dabei in 5 cm-Abschnitte, jene des kurzen Reaktors (Abbildung 4-7 rechts) in 1 cm-Abschnitte (Abbildung 5-9) eingeteilt. Diese beiden Flächen werden auf das Inertprofil bezogen, indem man sie durch die Fläche unter der Inertprofilkurve dividiert. Die Startfläche wird kurz mit A_{1I} bezeichnet, die Endfläche mit A_{2I} (beide in %).

$$A_{1I} = \frac{A_1}{A_I} \cdot 100\% \quad 5-5$$

$$A_{2I} = \frac{A_2}{A_I} \cdot 100\% \quad 5-6$$

Durch den Bezug auf das Inertprofil, können die ermittelten Deaktivierungen verschiedener Reaktorgeometrien und Katalysatortypen miteinander verglichen werden. Als nächstes wird der Flächenverlust bezogen aufs Inertprofil, kurz FV [%] genannt, berechnet:

$$FV = \frac{A_{1I} - A_{2I}}{A_{1I} - 100} \cdot 100\% \quad 5-7$$

Die Deaktivierung Σ in g/Nm^3 kann nun ermittelt werden, indem man die Masse des eingefüllten Katalysators m_K [g] durch die betrachtete Versuchsdauer t [h] und den Volumenstrom des Synthesegases \dot{V}_{Syn} [Nm^3/h] dividiert und mit dem zuvor gefundenen Flächenverlust multipliziert.

$$\Sigma = \frac{m_K}{t \cdot \dot{V}_{\text{Syn}}} \cdot \frac{FV}{100 \%} \quad 5-8$$

Gelegentlich sind unter den Temperaturprofilen der ersten bzw. letzten Temperaturmessungen eines Versuchs Ausreißer dabei, die vom Kurvenverlauf her nicht zu den anderen Temperaturprofilen des Versuches passen. Ausreißer sondern sich auch dadurch heraus, dass die Flächenänderung bis zum nächsten Profil zu groß wird. Abbildung 5-10 zeigt so einen Fall, bei dem die eigentliche Startkurve bei Stunde 24 (Ausreißer) durch die Kurve bei Stunde 49 ersetzt wird.

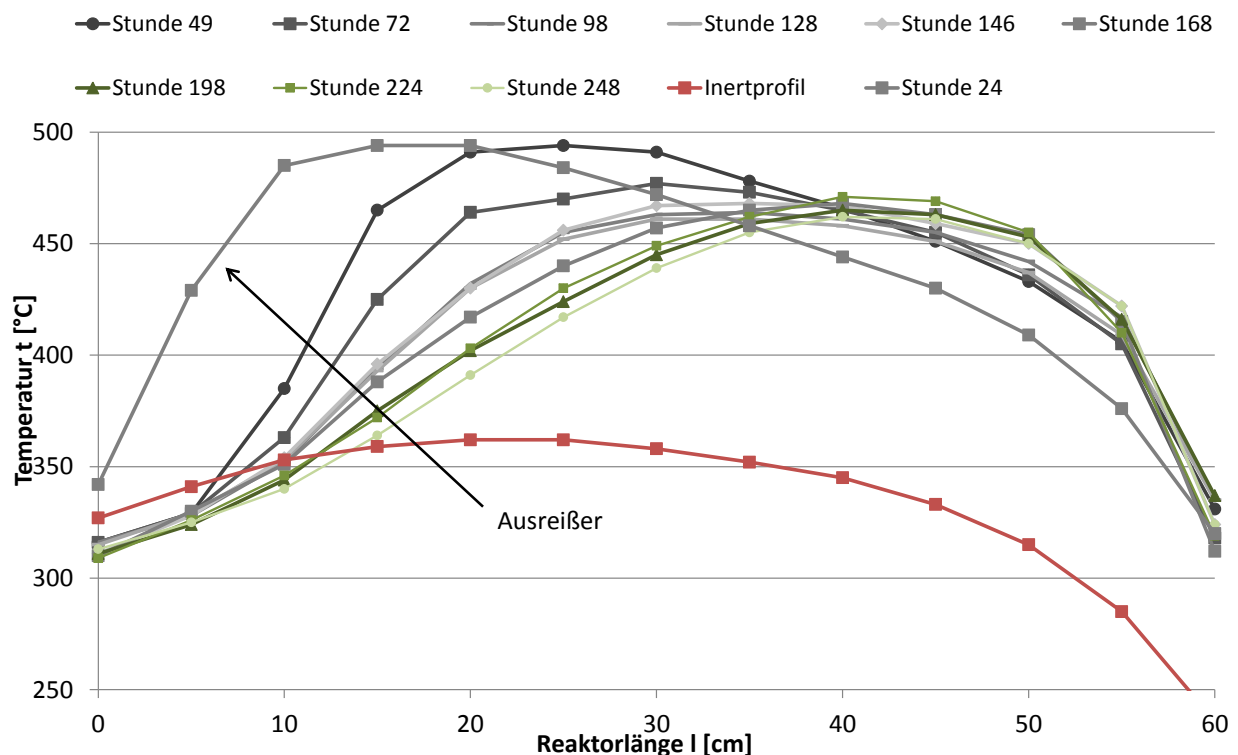


Abbildung 5-10: Ausreißer bei einem Temperaturprofil

Anhand des in Abbildung 5-9 gezeigten Temperaturprofils wird die Ermittlung der Deaktivierung nun beispielhaft erklärt:

In dieser Abbildung sind die Kurven von Versuch 9 dargestellt. Im Reaktor befanden sich 336,7 g Katalysatormaterial, die betrachtete Versuchsdauer betrug 168 Stunden und der Volumenstrom des Synthesegases 0,92 m³/h.

Durch die erstellten Temperaturprofile und numerische Integration ergeben sich eine Startfläche von 6088 cm · °C und eine Endfläche von 5717 cm · °C. Die Fläche unter dem Inertprofil beträgt 4132 cm · °C.

Aufs Inertprofil bezogen ergibt dies mit den Formeln 5-5 und 5-6 folgende Flächen

$$A_{1i} = \frac{6088}{4132} \cdot 100 = 147 \%$$

$$A_{2i} = \frac{5717}{4132} \cdot 100 = 138 \%$$

Dies führt mit Formel 5-7 zu einem aufs Inertprofil bezogenen Flächenverlust von

$$FV = \frac{147 - 138}{147 - 100} \cdot 100 = 19 \%$$

Und letztendlich mit Formel 5-8 zu einer Deaktivierung von

$$\Sigma = \frac{336,7}{168 \cdot 0,92} \cdot \frac{19}{100} = 0,41 \text{ g / Nm}^3$$

Mithilfe der Bestimmung des Grades der Deaktivierung ist es nun möglich, den Einfluss gewisser Faktoren wie z.B. Reaktorgeometrie oder Katalysatortyp zu quantifizieren.

5.2.2 Teerumsatz

Wie bereits erwähnt, wird im Gasreinigungsreaktor parallel zur exothermen Methanierungsreaktion am Nickelkatalysator Teer reformiert. Daher ist es auch wichtig, den Teerumsatz zu bestimmen. Möglich wird dies anhand der in Kapitel 4.3.3 erläuterten SPA-Proben, durch die der Teergehalt vor und nach dem Gasreinigungsreaktor bestimmt wird. Der Teerumsatz wird dann mit folgender Formel berechnet:

$$\text{Teerumsatz \%} = \frac{W_{\text{EintrittGasreinigung}} - W_{\text{AustrittGasreinigung}}}{W_{\text{EintrittGasreinigung}}}$$

5-9

Dabei stellt $W_{\text{nachVergaser}}$ den Teeranteil in g/Nm^3 nach dem Vergaser und $W_{\text{nachGasreinigungsreaktor}}$ den Teeranteil in g/Nm^3 nach dem Gasreinigungsreaktor dar.

Abb. 5-11 zeigt den Teerumsatzverlauf über die Versuchsdauer von zwei verschiedenen Versuchen.

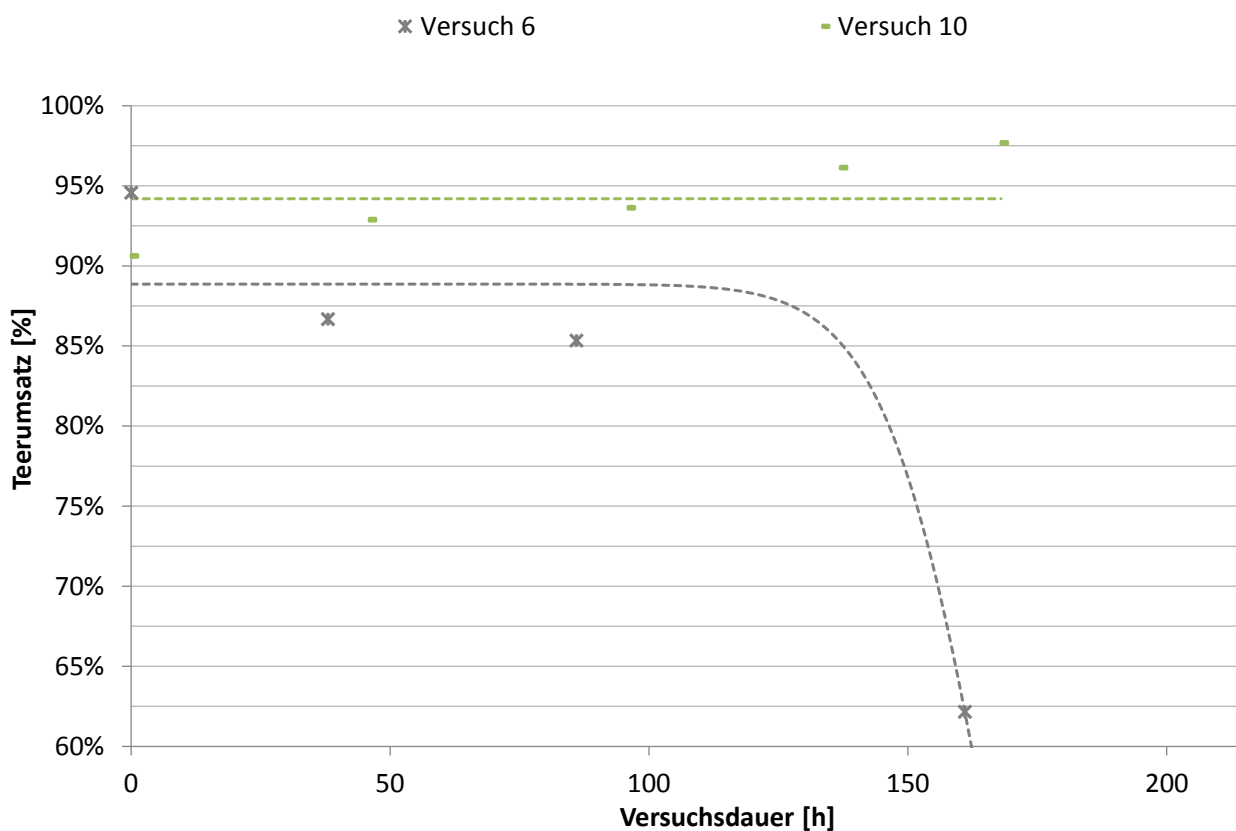


Abbildung 5-11: Verlauf des Teerumsatzes

Die obere Kurve zeigt den Verlauf des Teerumsatzes eines Versuches, bei dem die Deaktivierung gering war. Der Umsatz verläuft konstant und es kommt zu keinem Durchbruch. Unter Durchbruch versteht man ein rapides Abnehmen des Teerumsatzes. Dies ist bei der unteren Kurve zu erkennen, wo es nach ungefähr 120 Stunden zu einem starken Rückgang des Umsatzes kommt. Bei diesem Versuch war eine hohe Deaktivierung zu erkennen.

Tabelle 5-6 zeigt beispielhaft eine Gegenüberstellung der Teerbelastung vor und nach dem Gasreinigungsreaktor. Es hat sich gezeigt, dass Naphthalin, Acenaphthylen, Phenanthren und Fluoranten fast vollständig konvertiert werden können. Jedoch konnten bei Inden nur geringe Umsatzraten erreicht werden.

Tabelle 5-6: Teerbelastung vor und nach dem Gasreinigungsreaktor

	vor dem Gasreinigungsreaktor	nach dem Gasreinigungsreaktor	Umsatzraten
Summe der Teere ohne BTX	3,41 g/Nm ³	0,32 g/Nm ³	91%
Naphthalin	1,63 g/Nm ³	0,15 g/Nm ³	91%
Inden	0,41 g/Nm ³	0,39 g/Nm ³	6%
Acenaphthylen	0,35 g/Nm ³	<0,0001 g/Nm ³	100%
Phenanthren	0,34 g/Nm ³	<0,0001 g/Nm ³	100%
Fluoranten	0,19 g/Nm ³	<0,0001 g/Nm ³	100%

5.3. Diskussion der Versuche

5.3.1 Versuchsgruppe 1

In dieser Gruppe wurde versucht, durch zusätzliches Beheizen des Katalysators im Gasreinigungsreaktor die Katalysatordeaktivierung hinauszuzögern (vgl. Tabelle 5-4). In dieser Gruppe kam nur der lange Reaktor mit einer Länge von 580 mm und einem Durchmesser von 25mm (ergibt ein L/D-Verhältnis von 23,2) zum Einsatz, welcher zweizonig beheizbar ist. In Zone 1, welche sich ungefähr über die ersten 20 cm des Reaktors erstreckt, wurde bis auf Versuch 1 immer eine Temperatur von 350°C eingestellt. Bei Versuch 1 wurden Zone 1 und 2 auf 450 °C geregelt. Zone 2 wurde bei zwei Versuchen auf 350°C, bei zwei Versuchen auf 450°C und bei einem Versuch auf 500°C geregelt. Das Synthesegas wurde nicht entschwefelt und der Reaktor war mit „Kat 1“ befüllt.

Versuch 1:

Bei Versuch 1 wurden Zone 1 und Zone 2 auf 450°C geregelt. Da jedoch höhere Kohlenwasserstoffe wie Olefine vom Nickelkatalysator am Eintritt des Gasreinigungsreaktors weitestgehend noch nicht umgesetzt sind, kam es aufgrund der erhöhten Eintrittstemperaturen rasch zu Verkokungen. Daher wurde auf diesen Versuch nicht näher eingegangen und bei späteren Versuchen die Zone 1 jedes Mal auf 350°C geregelt. Czekaj, et al. [31] beschreiben, dass die Eintrittstemperatur zwischen 300°C und 350°C gehalten werden sollte.

Versuch 2:

Bei Versuch 2 wurden beide Zonen auf 350°C beheizt. Abb. 5-12 zeigt die Temperaturprofile dieses Versuchs.

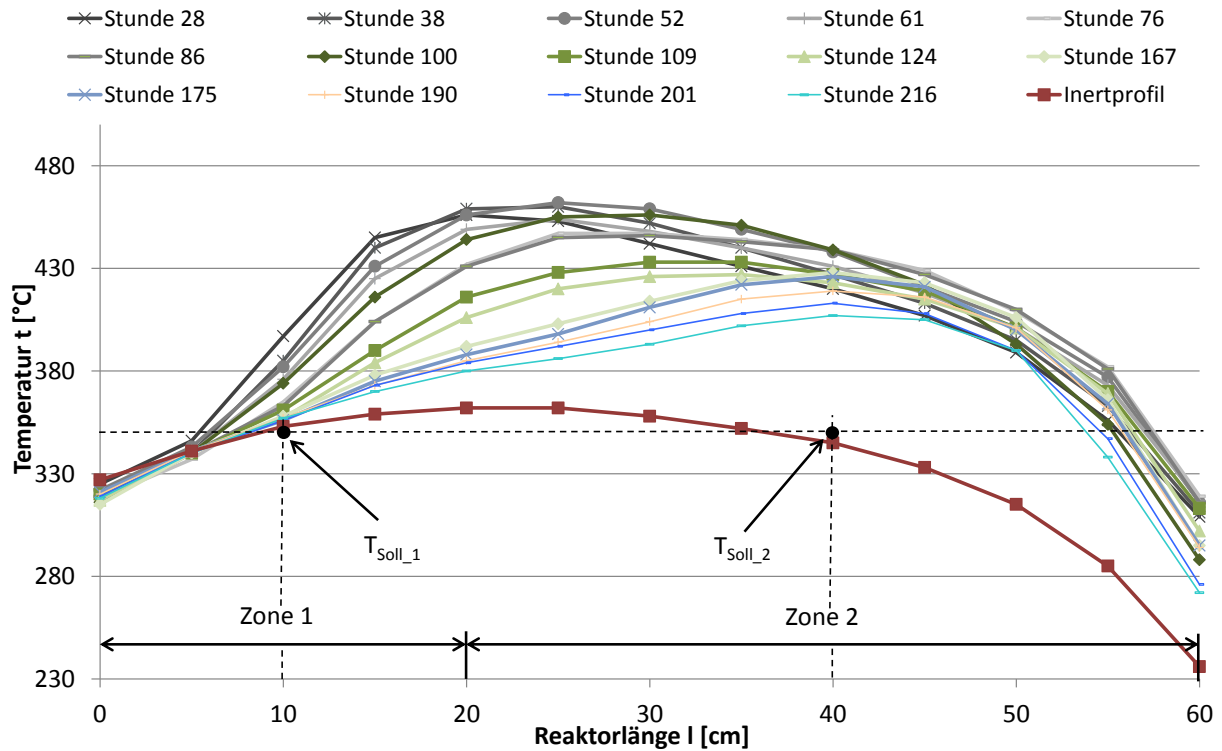


Abbildung 5-12: Temperaturprofile Versuch 2

Es ist zu erkennen, dass der Temperaturpeak zu jeder Zeit deutlich oberhalb der 350°C-Grenze liegt. Ebenfalls ersichtlich ist, dass an den beiden Enden des Reaktors diese Grenze unterschritten wird. Da die beiden Zonen jeweils über nur ein Thermoelement geregelt werden und die am Thermoelement gemessene Temperatur aufgrund der exothermen Methanierungsreaktion höher als die eingestellten 350°C war, lässt darauf schließen, dass sich die Heizung bei diesem Versuch nicht eingeschaltet hat. Abbildung 5-13 zeigt den zeitlichen Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks.

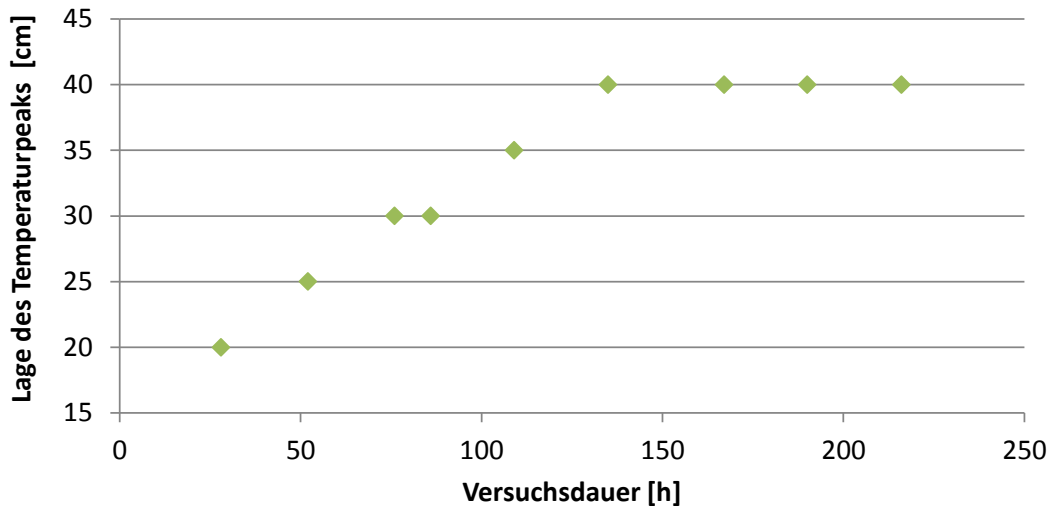


Abbildung 5-13: Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 2

Anfangs wandert der Peak, ab Stunde 140 tritt eine Stagnation auf. Die Wanderung tritt aufgrund des Aktivitätsverlusts des Katalysators auf, unter anderem hervorgerufen durch die Teerumsetzung. Zu Beginn des Versuchs wurden 98% der Teere umgesetzt, am Ende waren es lediglich 48%.

Eine mögliche Erklärung für den Abbruch der Wanderung stellt das kalte Ende des Gasreinigungsreaktors dar. Dieses wird durch den, aufgrund von geometrischen Gegebenheiten (siehe Abbildung 4-6), schlecht isolierbaren Gasaustritt hervorgerufen. Wie in Abbildung 5-12 zu erkennen ist, fällt die Temperatur auf den letzten 20 cm des Reaktors stark ab und der Temperaturpeak stagniert somit bei 40 cm.

Nahezu gleichmäßig verläuft die Abkühlung des Peaks, wie in Abb. 5-14 zu sehen ist.

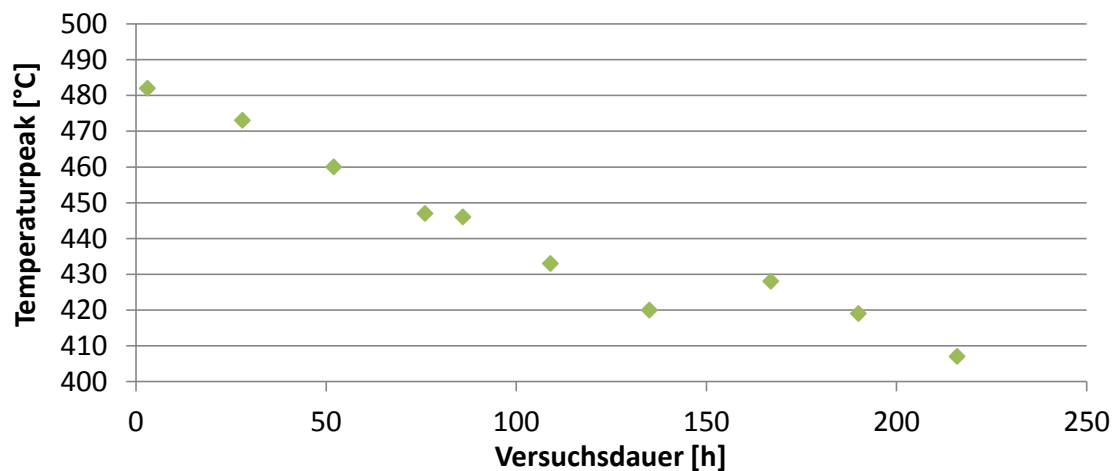


Abbildung 5-14: Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 2

Es ist zu sehen, dass die 350°C-Grenze nicht unterschritten wird, was darauf schließen lässt, dass der Reaktor nicht zusätzlich beheizt wurde. Abhängig ist dies jedoch auch von den Positionen der beiden Thermoelemente, mit denen die Heizungen geregelt werden. Diese sind jeweils ungefähr in der Mitte jeder Zone platziert, wo die 350°C aufgrund der exothermen Methanierungsreaktion auch überschritten werden. Würde man den Ort des Thermoelements eher am Beginn bzw. am Ende des Reaktors wählen, so würde es vermutlich zu einer Beheizung kommen.

Versuch 3:

Versuch 3 wurde mit denselben Parametern wie Versuch 2 durchgeführt und ist eine Doppelbestimmung. In Abb. 5-15 sind die Temperaturprofile dieses Versuchs zu sehen.

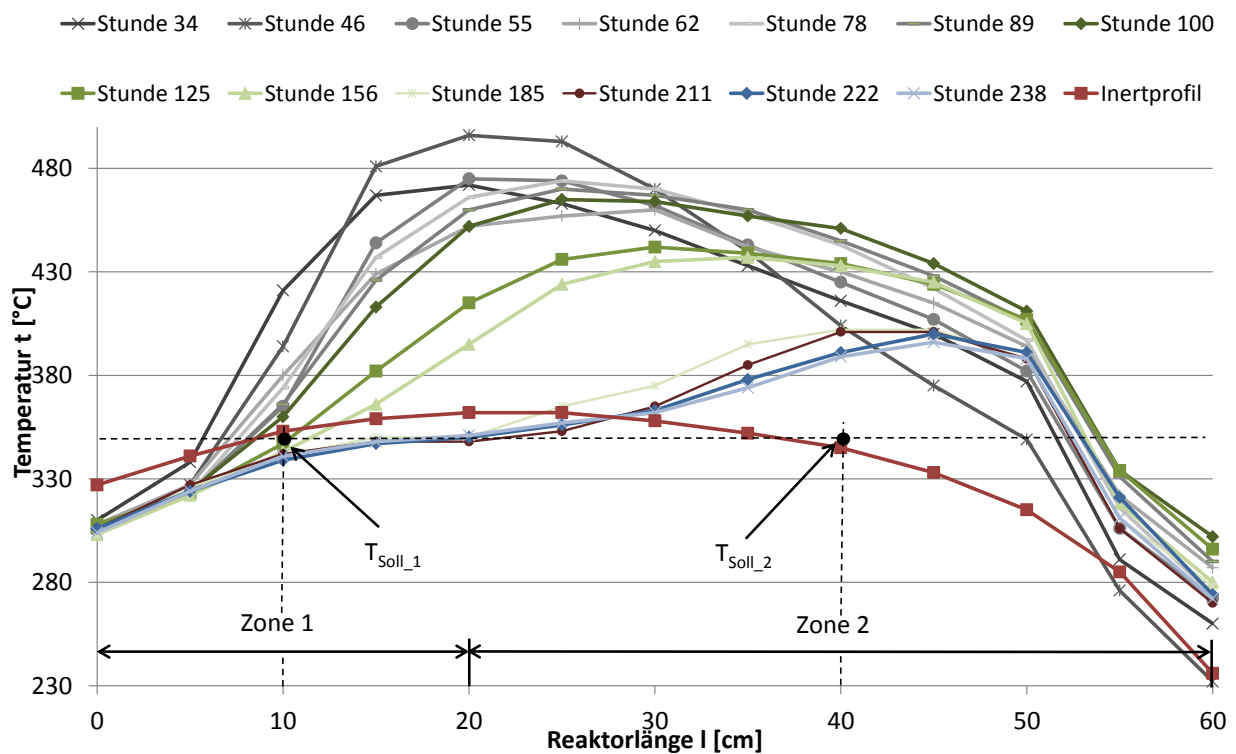


Abbildung 5-15: Temperaturprofile Versuch 3

Wie bei Versuch 2 wird an den Enden des Reaktors die 350°C-Grenze unterschritten und von den jeweiligen Temperaturpeaks bis Stunde 185 überschritten. Erst danach kommt es in Zone 1 zu einer zusätzlichen Beheizung. Die Temperaturprofile in Zone 1 verlaufen ab dieser Versuchsstunde identisch. Verglichen mit Versuch 1 verlaufen die einzelnen Temperaturprofile ab Stunde 185 nicht nach derselben „bauchigen“ Kurve, jedoch bewegen sich die Temperaturpeaks im gleichen Bereich. Die beiden Versuche weisen auch ähnliche Deaktivierungen auf. Unterschiede gibt es in der Wanderung des Peaks, wie in Abb. 5-16 gezeigt wird.

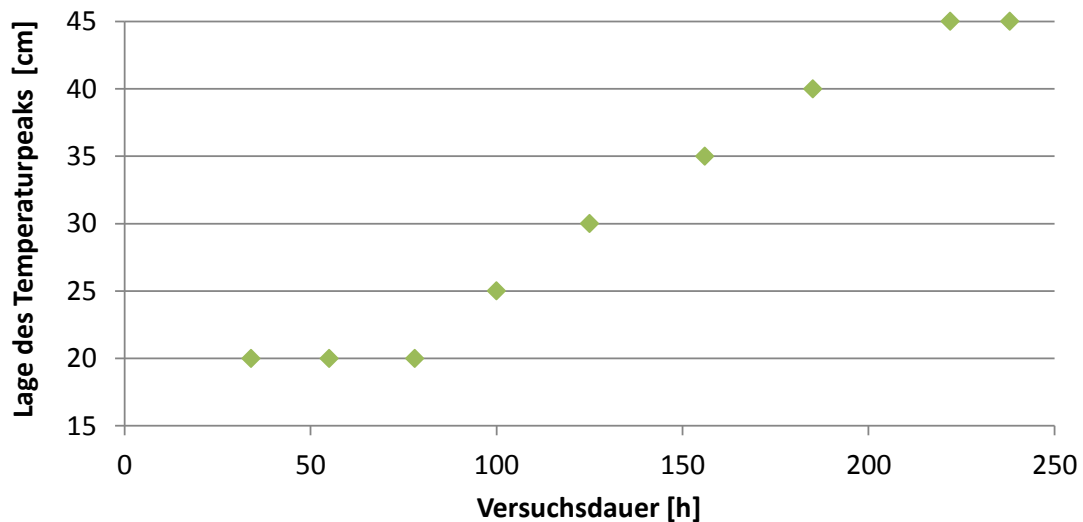


Abbildung 5-16: Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 3

Außer am Beginn ist der Verlauf der Wanderung gleichmäßig. Hier betrug der Teerumsatz am Ende aber auch 99% und am Anfang des Versuchs 92%, wodurch sich das Hinauszögern der Wanderung erklären könnte. Auch die Abkühlung (Abb. 5-17) verläuft außer am Beginn gleichmäßig.

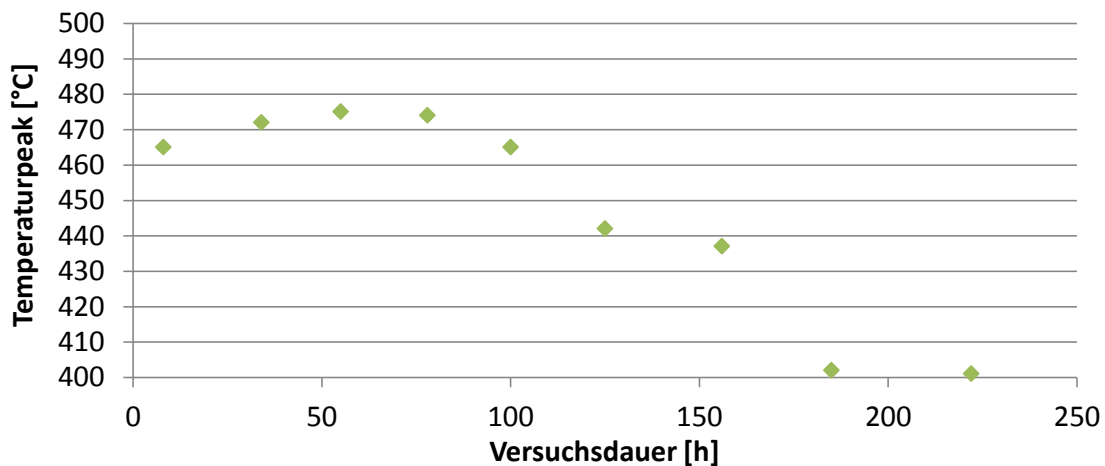


Abbildung 5-17: Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 3

Auch hier könnte eine etwas niedrigere Teerumsatzrate am Beginn des Versuchs für das Hinauszögern der Abkühlung verantwortlich sein.

Die Aktivitätsverluste der ersten beiden Versuche waren sich ähnlich, wie in Tabelle 5-7 und Abbildung 5-18 gezeigt wird.

Tabelle 5-7: spezifischer Katalysatorverbrauch Σ bei Versuch 2 und 3

Versuch	spezifischer Katalysatorverbrauch Σ
2	1,08 g/Nm ³ _{SynGas}
3	1,23 g/Nm ³ _{SynGas}

In Abbildung 5-18 ist die Ähnlichkeit der Aktivitätsverluste grafisch hinterlegt.

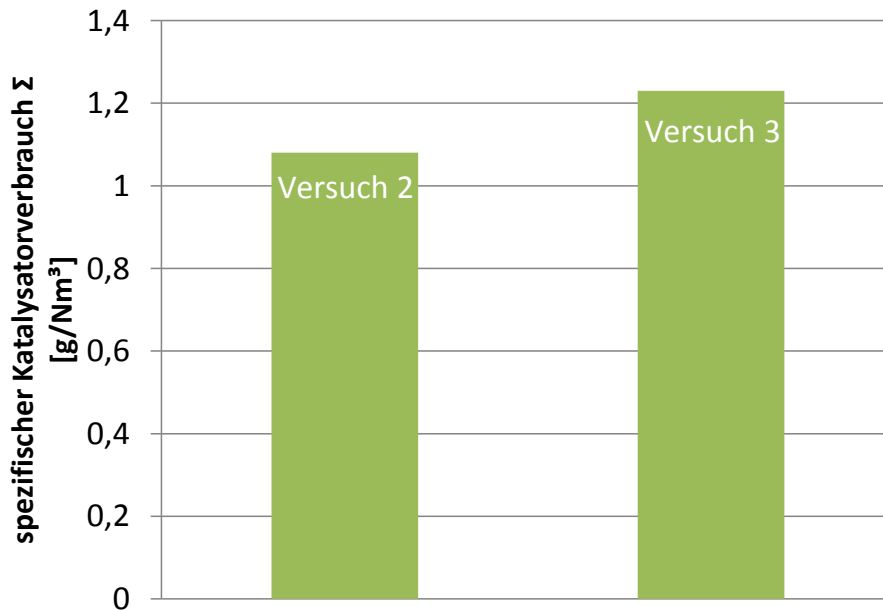


Abbildung 5-18: Vergleich der Aktivitätsverluste Versuche 2 und 3

Das ähnliche Verhalten der Katalysatordeaktivierungen lässt sich auch mit den Abbildungen 5-12 und 5-15 erklären. Bei Versuch 2 kam es am Beginn zu einer stärkeren Abkühlung, bei Versuch 3 am Ende, was im Mittel zu gleichen Katalysatorverbräuchen führte.

Versuch 4:

Bei Versuch 4 wurde Zone 1 auf 350°C, Zone 2 auf 450°C geregelt, sonst wurde an den Versuchsparametern nichts geändert. Abbildung 5-19 zeigt die Temperaturprofile des Versuchs. Für die Ermittlung der Deaktivierung wurde hier dasselbe Inertprofil wie für die Versuche 2 und 3 herangezogen. Der Grund hierfür wird später in diesem Kapitel erklärt.

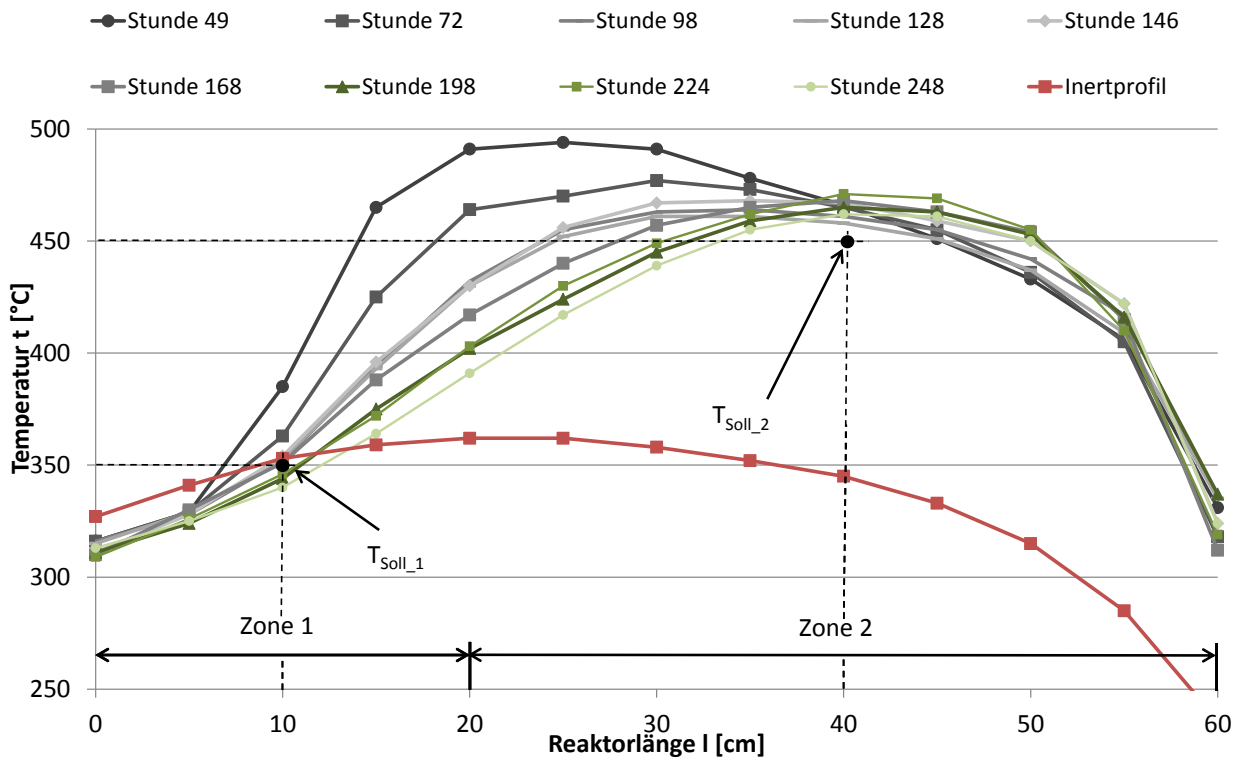


Abbildung 5-19: Temperaturprofile Versuch 4

Hier liegen die Temperaturpeaks späterer Messungen bei ca. 460°C und damit im Bereich der Regelungstemperatur. In Abbildung 5-20 ist zu erkennen, dass nach anfangs gleichmäßiger Wanderung des Peaks sich seine Lage nur langsam ändert. Dies ist durch das Eingreifen der Heizung zu erklären. Die SPA-Analysen ergaben hier beim Teerumsatz ab ca. Stunde 70 einen Durchbruch.

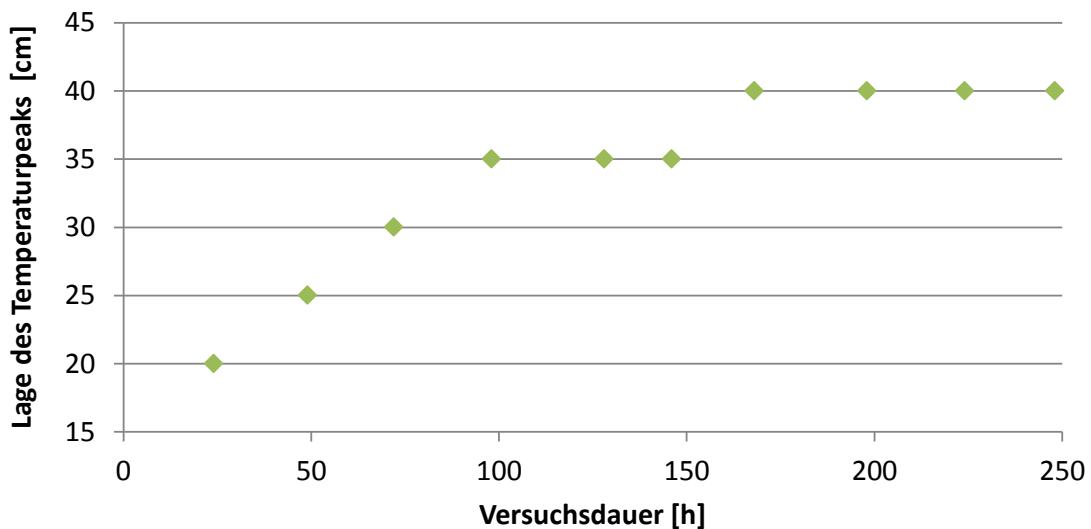


Abbildung 5-20: Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 4

Abbildung 5-21 zeigt die Abkühlung des Peaks. Hier ist ab ungefähr Stunde 100 keine Abkühlung ersichtlich. Grund dafür ist, wie schon vorhin erwähnt, dass es ab diesem Zeitpunkt zu einer zusätzlichen Beheizung durch das Heizband kam und der Peak auf ca. 450°C gehalten wurde.

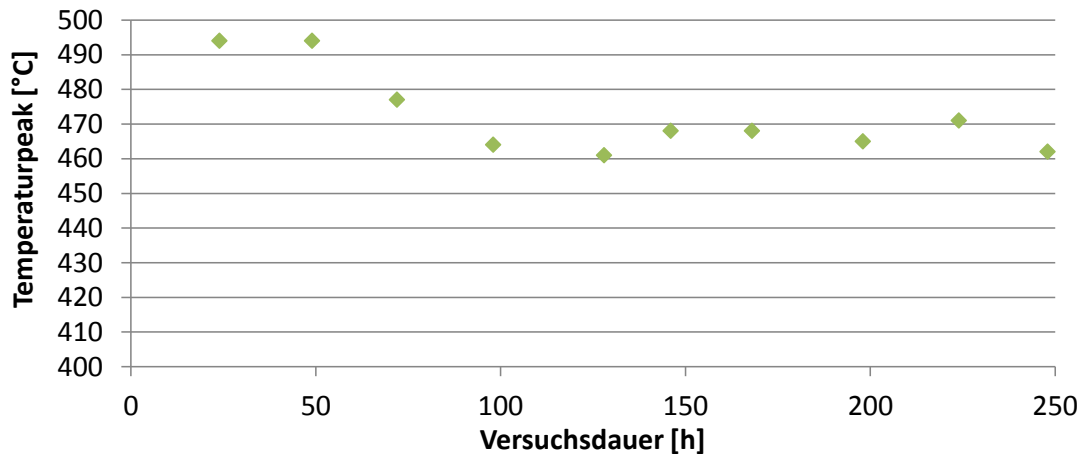


Abbildung 5-21: Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 4

Versuch 5:

Hier wurden die Parameter von Versuch 4 übernommen. Es handelt sich wieder um eine Doppelbestimmung. In Abbildung 5-22 sind die Temperaturprofile zu sehen. Für das Inertprofil gilt dasselbe wie bei Versuch 4.

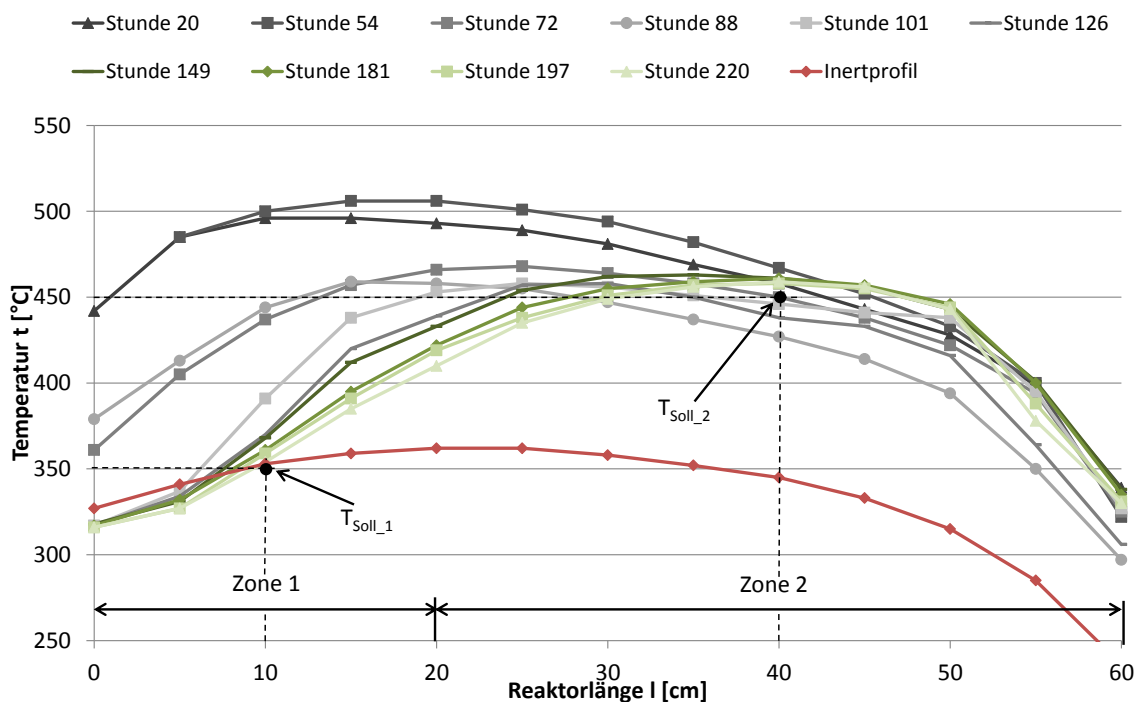


Abbildung 5-22: Temperaturprofile Versuch 5

Bis auf die Profile zu Beginn sind sie denen von Versuch 4 sehr ähnlich. Die Wanderung (Abbildung 5-23) verläuft jedoch gleichmäßiger. Hier sind die Teerumsatzraten mit 75% von Beginn vergleichsweise niedrig.

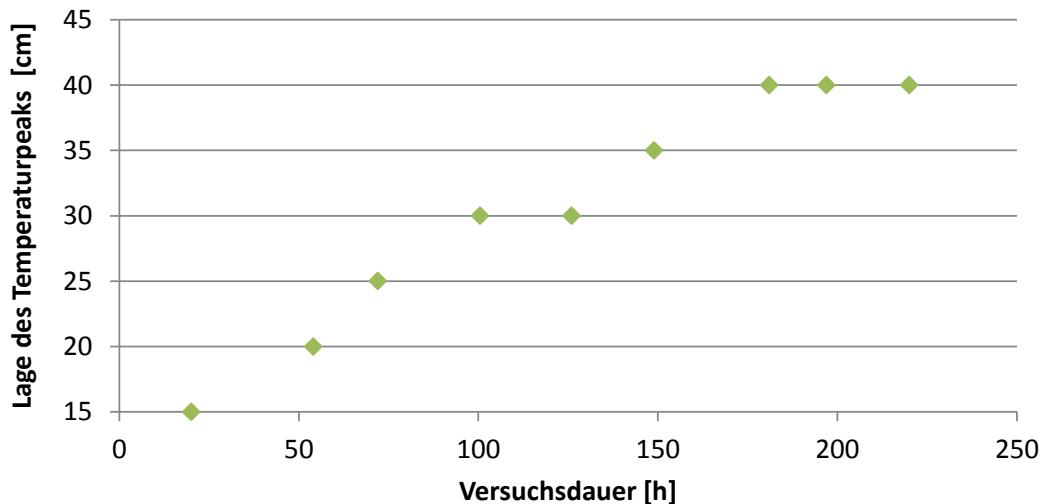


Abbildung 5-23: zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 5

Fast identisch bei Versuch 4 und 5 verlaufen die Peakabkühlungen (vgl. Abbildung 5-21 mit Abbildung 5-24). Dies kommt daher, da wie schon vorhin erwähnt, ab einem gewissen Zeitpunkt wieder zusätzlich beheizt wird und so der Peak auf 450°C gehalten wird.

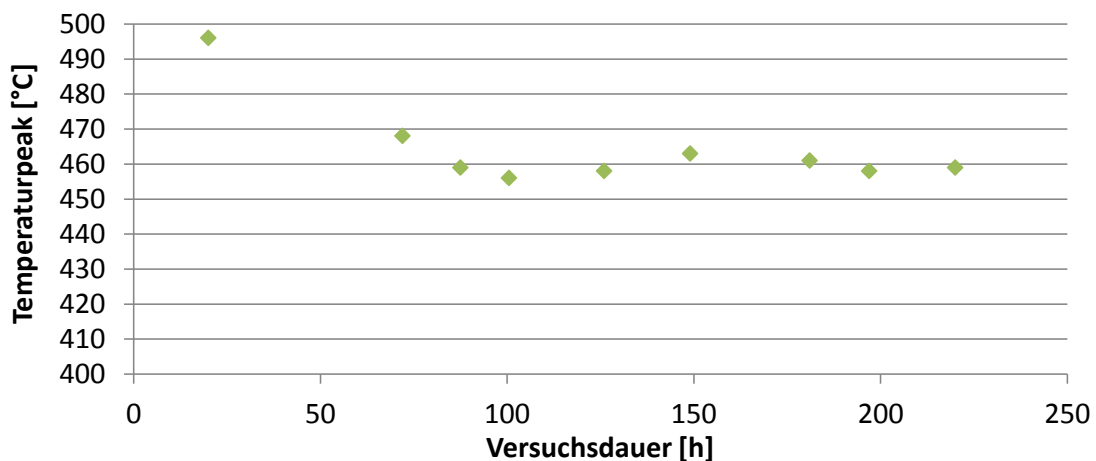


Abbildung 5-24: Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 5

Als problematisch stellte sich die Ermittlung der Deaktivierung bei den Versuchen 4 und 5 heraus, da diese bei dieser Diplomarbeit anhand von Temperaturänderungen durchgeführt und das Ergebnis durch das Eingreifen der Zusatzheizung verfälscht wurde. Es wurde daher zusätzlich versucht, die Deaktivierung bis zum Zeitpunkt des Eingreifens der Heizung zu berechnen.

Dafür wurde das gleiche Inertprofil (350°C/350°C) wie bei den Versuchen 1 und 2 verwendet. In Abbildung 5-25 sind die Aktivitätsverluste der Versuche 4 und 5 dargestellt. Hierbei werden die Deaktivierungen, ermittelt über die gesamte Versuchsdauer und mit einem 350°C/450°C-Inertprofil, mit jenen, die mit einem 350°C/350°C-Inertprofil und bis zum Zeitpunkt des Eingreifens der Zusatzheizung (ab ca. 100 h) ermittelt wurden, verglichen. Dabei wurde ersichtlich, dass die über die gesamte Versuchsdauer ermittelte Deaktivierung geringere Werte aufweist. Dies ist aber auch nachvollziehbar, da zum einen die Zeit direkt in die Deaktivierungsermittlung einfließt (vgl. Formel 5-8) und sich aufgrund des kürzeren Betrachtungszeitraumes höhere Werte ergeben. Außerdem kommt es ab dem Eingreifen der Heizung zu keiner weiteren Änderung des Temperaturprofils, wodurch die Deaktivierung ab diesem Zeitpunkt nicht mehr berechnet werden kann und es durch die längere Betrachtungsdauer zu einer Verfälschung der Ergebnisse kommt.

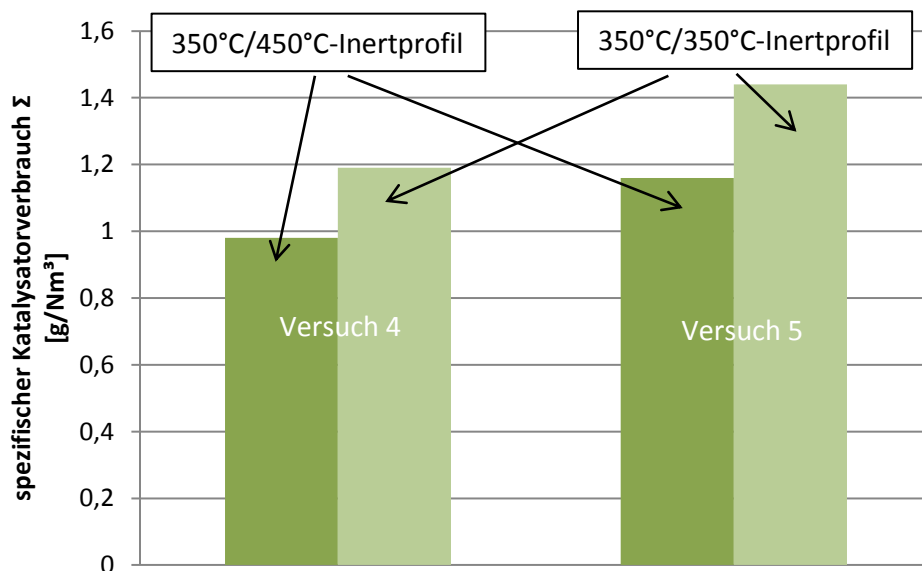


Abbildung 5-25: Vergleich der Aktivitätsverluste Versuche 4 und 5

Jedoch können die Ergebnisse aufgrund der Zusatzbeheizung und der abgeänderten Deaktivierungsermittlung nicht mit den Versuchen 2 und 3 verglichen werden. Der Einfluss der Temperatur kann jedoch anhand des Teerumsatzes konkretisiert werden. Näheres dazu ist in der Zusammenfassung bzw. in Abbildung 5-29 zu finden.

Versuch 6:

Bei Versuch 6 wurde Zone 1 auf 350°C, Zone 2 auf 500°C beheizt. Abbildung 5-26 zeigt die Temperaturprofile.

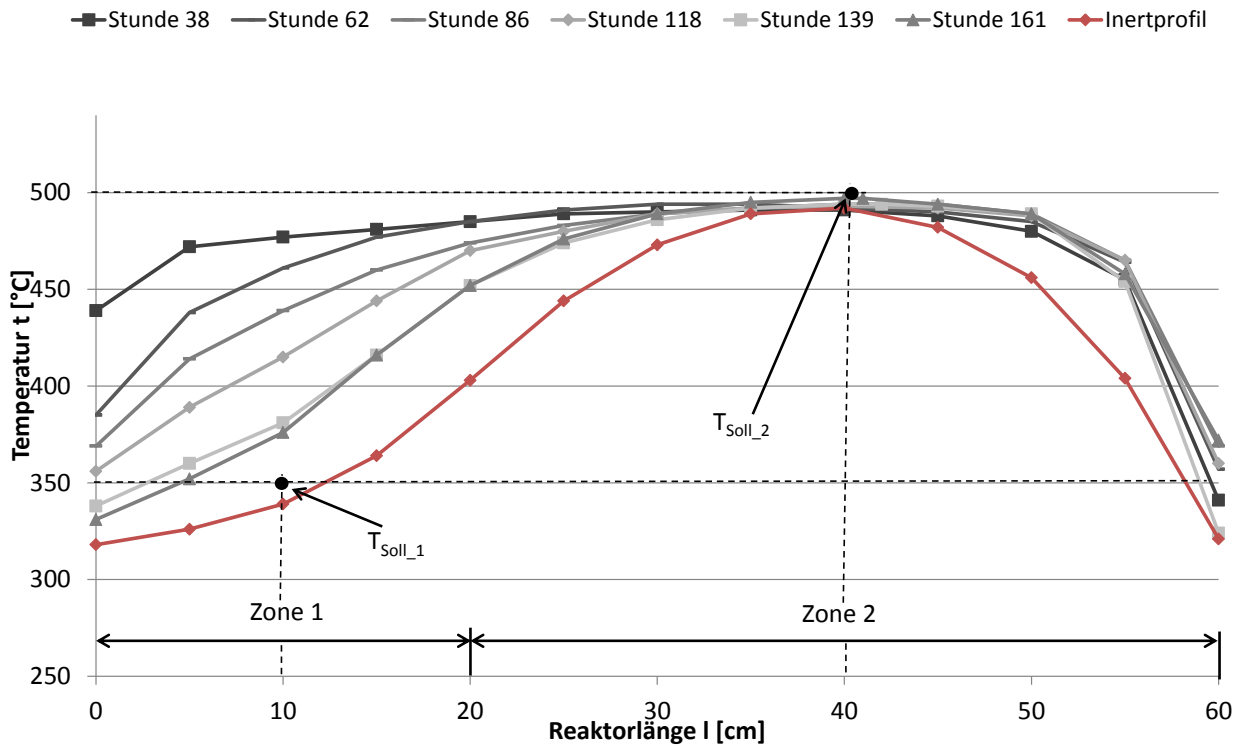


Abbildung 5-26: Temperaturprofile Versuch 6

Hier ist deutlich zu erkennen, dass die zusätzliche Heizung den Temperaturpeak auf 500°C hält. Eine klare Wanderung des Temperaturpeaks ist hier nicht ersichtlich (Abbildung 5-27). Ab ungefähr Stunde 130 kommt es zum Teerdurchbruch.

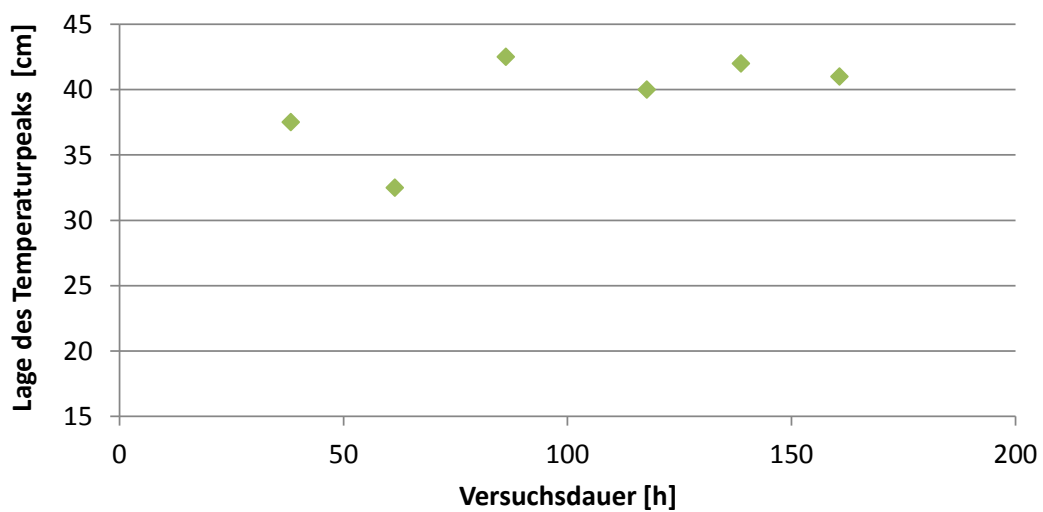


Abbildung 5-27: Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturprofils Versuch 6

Auch eine Abkühlung des Peaks ist aufgrund der Beheizung nicht ersichtlich (Abbildung 5-28).

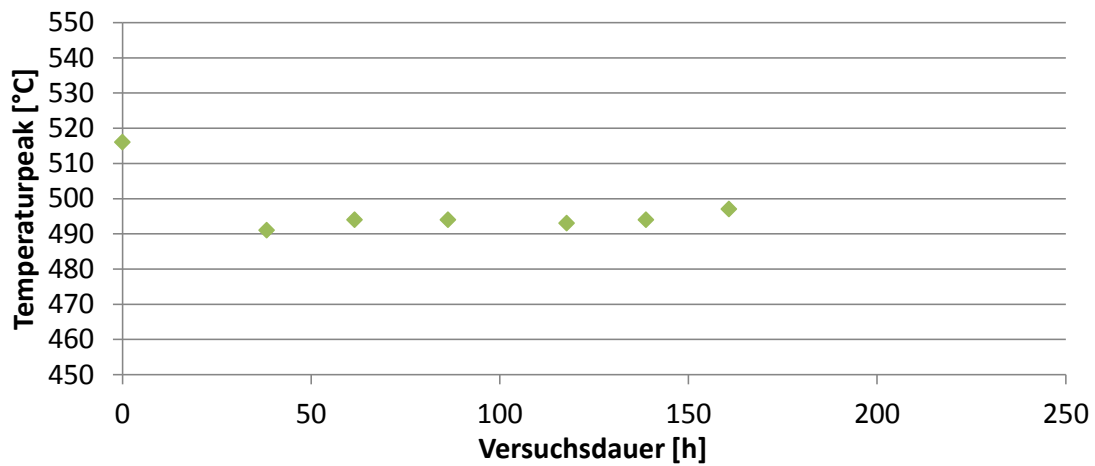


Abbildung 5-28: Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 6

Auch bei diesem Versuch ergibt sich das Problem der Deaktivierungsermittlung. Hier kommt es aufgrund der hohen Temperaturen von Beginn an zu keiner Wanderung. Der Temperatureinfluss wird wieder über den Teerumsatz erklärt.

Fazit Versuchsgruppe 1:

Abbildung 5-29 zeigt den Verlauf der Teerumsätze innerhalb der Versuchsgruppe 1. Hier kam es außer bei Versuch 3 jedes Mal zu einem Durchbruch.

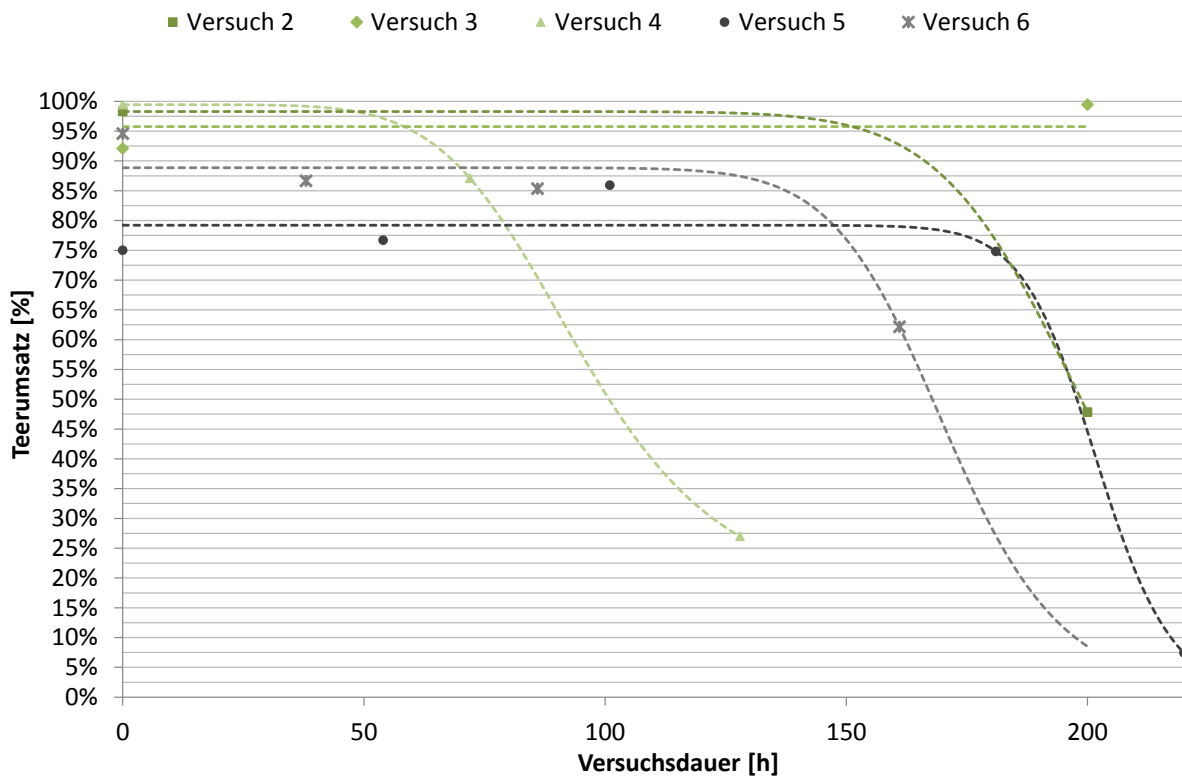


Abbildung 5-29: Verlauf der Teerumsätze der Versuchsgruppe 1

Die Teerdurchbrüche weisen auf eine hohe Deaktivierung hin und lassen darauf schließen, dass eine zusätzliche Beheizung des Reaktors sich nicht positiv auswirkt und eine Beheizung daher nicht zielführend ist.

5.3.2 Versuchsgruppe 2

Wie bereits in Kapitel 3 diskutiert wurde, stellt Schwefel aufgrund der hohen Nickelaffinität ein starkes Katalysatorgift dar. In Versuchsgruppe 2 wurde daher begonnen, das Synthesegas zu entschwefeln (vgl. Tabelle 5-4). Als Adsorbentien kamen Zink-, Kupfer- und Nickeloxid zum Einsatz. Es wurden nach wie vor der lange Reaktor und „Kat 1“ verwendet, die Zone 1 wurde auf 350°C, die Zone 2 auf 450°C geregelt.

Versuch 7:

Bei Versuch 7 wurde dem Gasreinigungsreaktor erstmals ein Schwefeladsorber vorgeschaltet. Dieser wurde mit Zinkoxid befüllt und auf eine Temperatur von 350°C beheizt (siehe Kapitel 4.2.1). Abbildung 5-30 zeigt die Temperaturprofile und das Inertprofil dieses Versuchs. Die Temperatur an den Regelthermoelementen übersteigt 450°C, was darauf hindeutet, dass die Heizung nicht zugeschaltet wird und die Temperatur aufgrund der exothermen Methanierungsreaktion zustande kommt. Daher wird zur Berechnung ein Inertprofil herangezogen, bei dem die Zone 2 auf 350°C geregelt wurde.

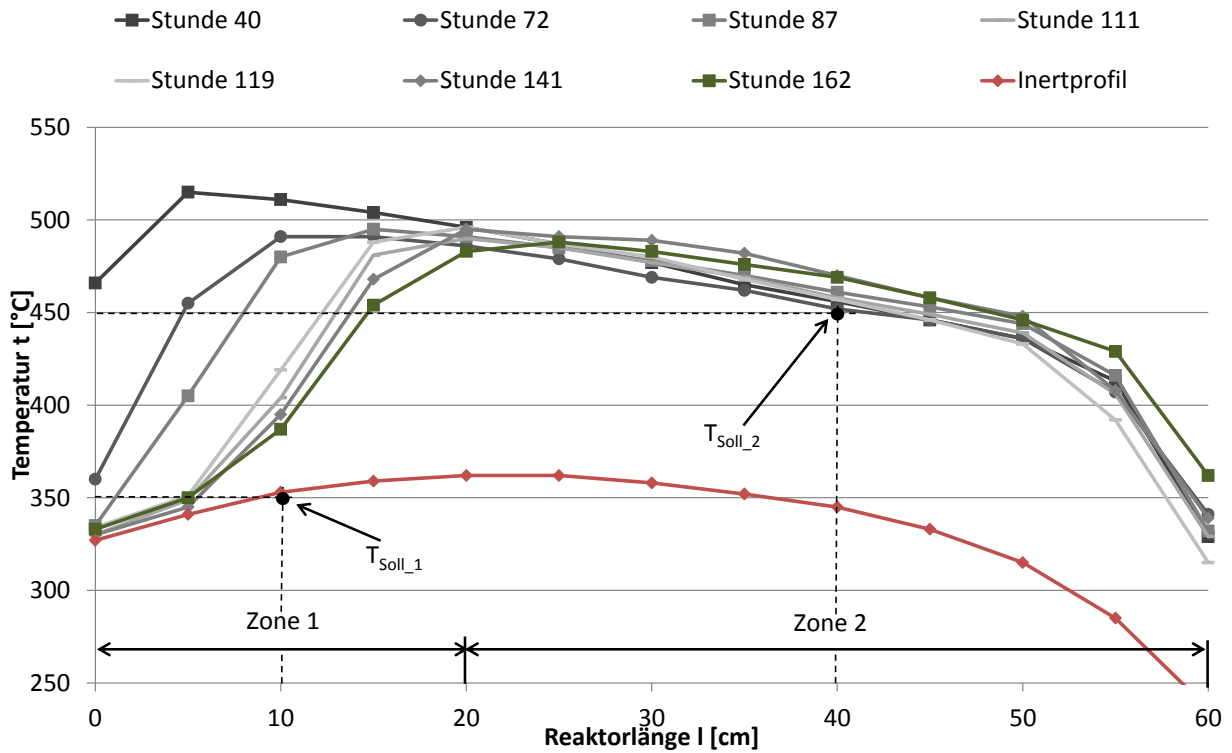


Abbildung 5-30: Temperaturprofile Versuch 7

Abbildung 5-31 zeigt eine gleichmäßige Wanderung des Temperaturpeaks. Der Teerumsatz liegt bei ungefähr 96% und ist während des Versuchs konstant. Es kommt zu keinem Durchbruch, was darauf hindeutet, dass aufgrund der Entschwefelung es bei diesem Versuch zu einer geringeren Deaktivierung kam. Darauf wird aber später noch eingegangen.

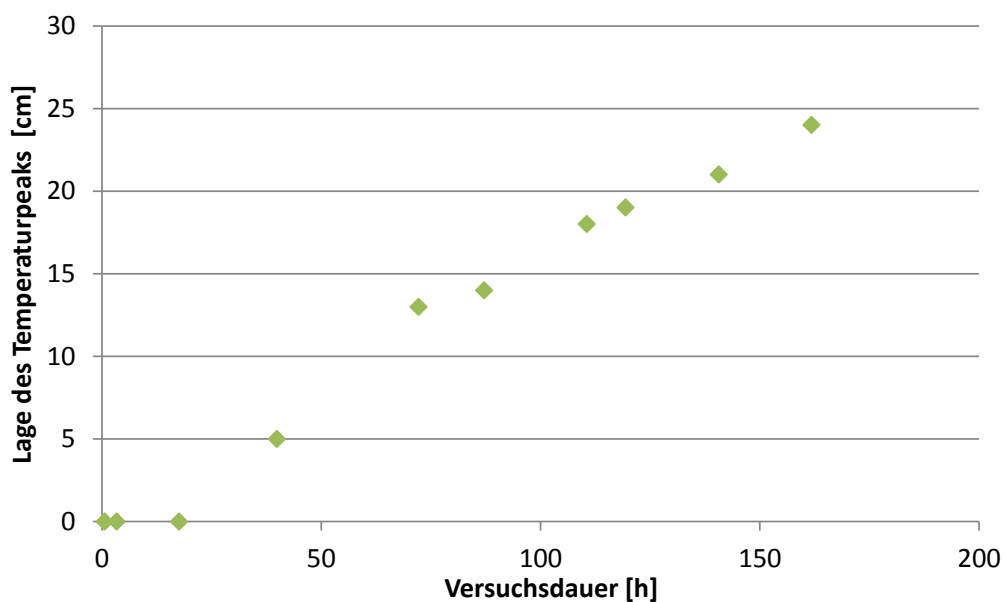


Abbildung 5-31: Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 7

In Abbildung 5-32 ist die Abkühlung des Temperaturpeaks zu sehen. Man erkennt, dass zu Beginn die Temperatur des Peaks fällt und ab ungefähr Stunde 75 konstant bleibt.

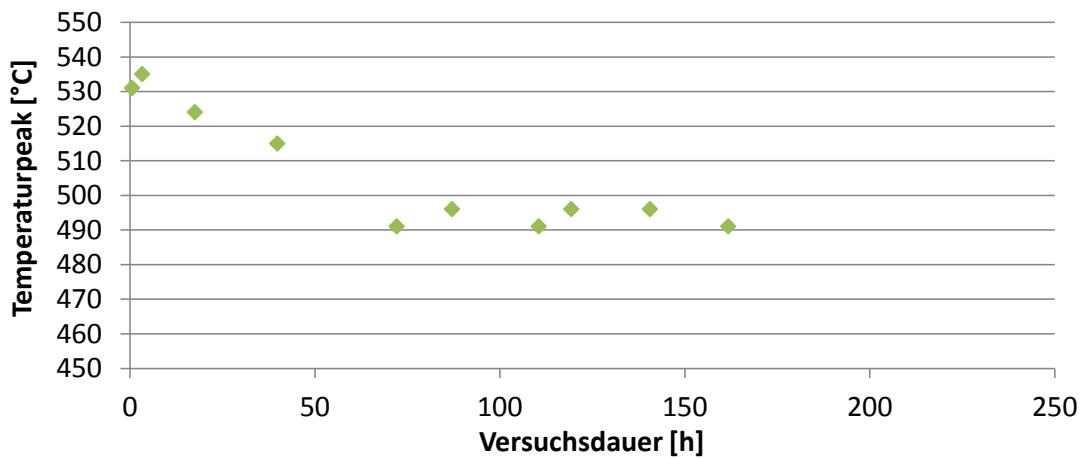


Abbildung 5-32: Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 7

Eine mögliche Erklärung dafür ist in Abbildung 5-33 zu erkennen. Hier kommt es ab Stunde 75 zu einem Anstieg des H₂S-Anteils nach dem Schwefeladsorber, welcher dann gleichmäßig fortläuft. Nur zu Beginn wird ein niedrigerer Schwefelwasserstoffgehalt erreicht, da es danach zu einer Sättigung des Zinkoxids im Bereich des Reaktors, in dem 350°C herrschen, kommt (siehe Abbildung 5-34).

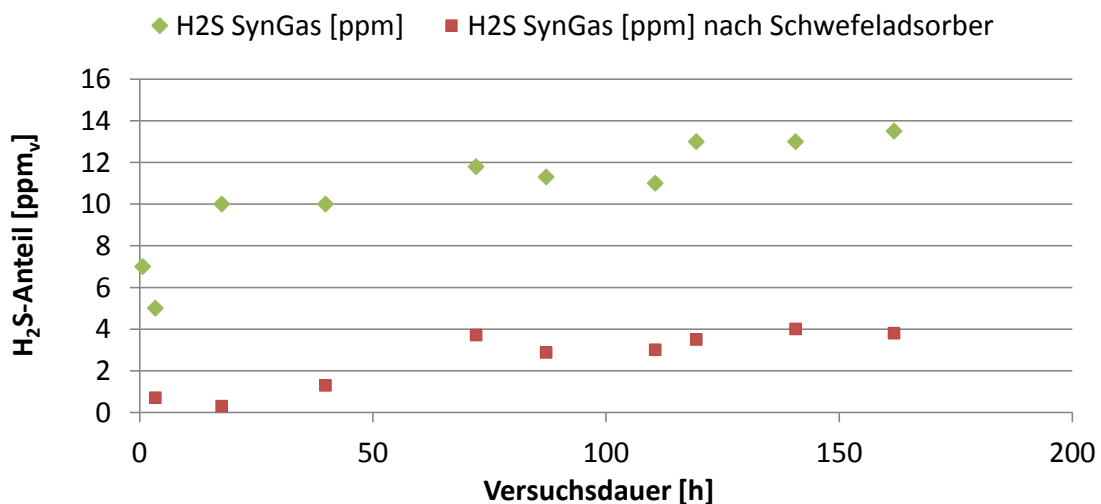


Abbildung 5-33: Zeitlicher Verlauf des H₂S-Anteils im Synthesegas Versuch 7

Mit Zinkoxid sind bei Temperaturen um die 350°C Entschwefelungen auf 1-2 ppm möglich (siehe Abbildung 3-3). Messungen haben aber ergeben, dass die 350°C nur in der Mitte des Schwefeladsorbers vorherrschen. Im oberen und unteren Teil des Reaktors werden Temperaturen von 385-470°C erreicht, was die höheren H₂S-Anteile erklärt. Abbildung 5-34 zeigt die Temperaturverteilung im Schwefeladsorber. Um die Entschwefelungseigenschaften zu verbessern, ist eine bessere Temperaturregelung des Reaktors nötig.

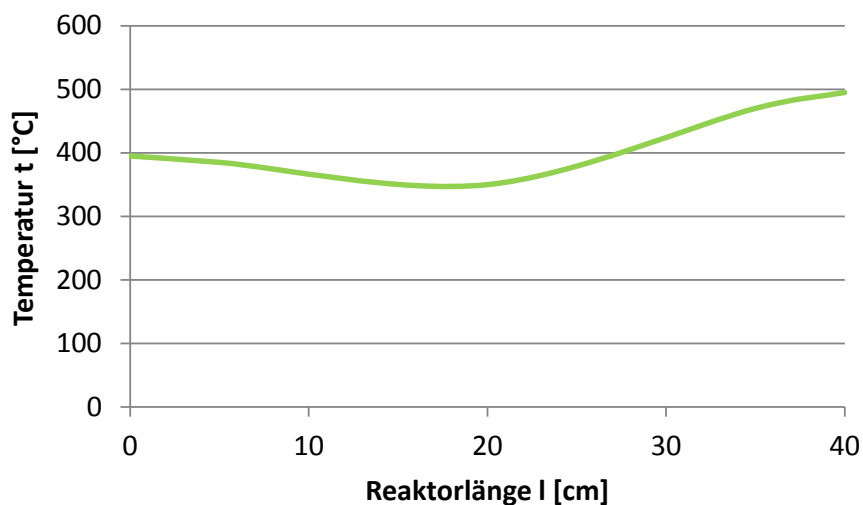


Abbildung 5-34: Temperaturverteilung im Schwefeladsorber

Versuch 8:

Bei diesem Versuch wurde ein Teil des Zinkoxids durch eine Kupfer-/Zinkoxid-Mischung ersetzt. Das restliche Zinkoxid ist jenes von Versuch 7. Hier ist noch deutlicher erkennbar, dass es zu keinem Zuschalten der Heizung kommt (Abbildung 5-35). Für das Inertprofil gilt daher das Gleiche wie bei Versuch 7.

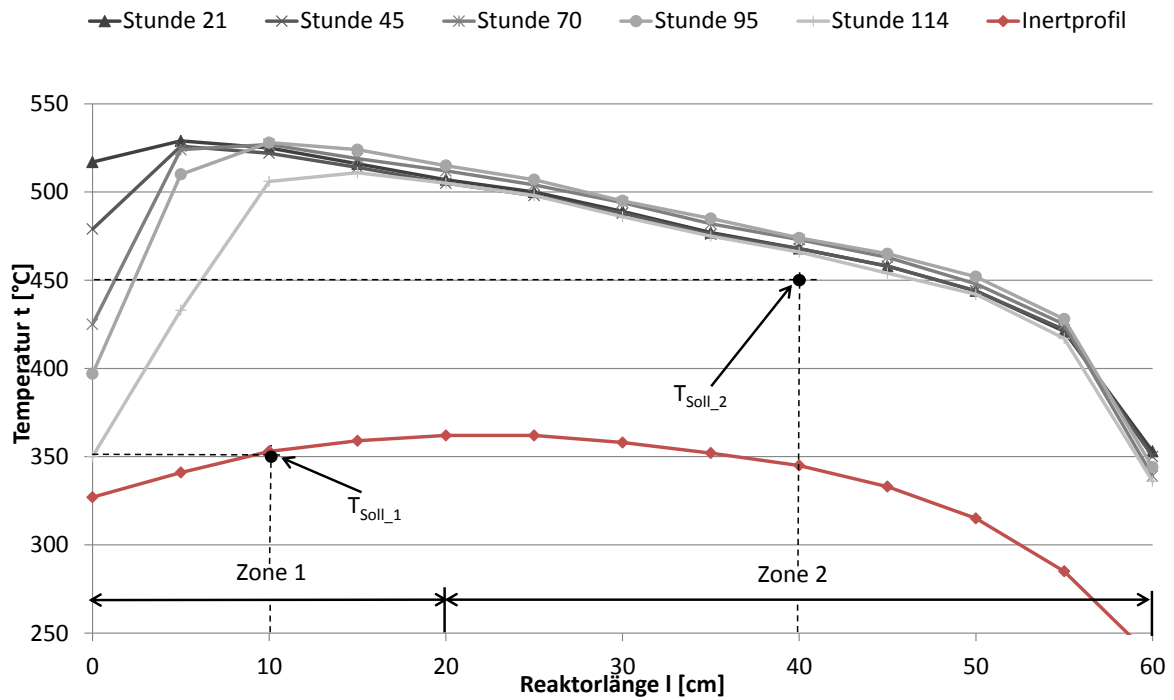


Abbildung 5-35: Temperaturprofile Versuch 8

Die Wanderung verläuft auch hier gleichmäßig (Abbildung 5-36). Wie in Versuch 7 ist der Teerumsatz mit 91% ebenfalls konstant und es kommt auch hier zu keinem Durchbruch.

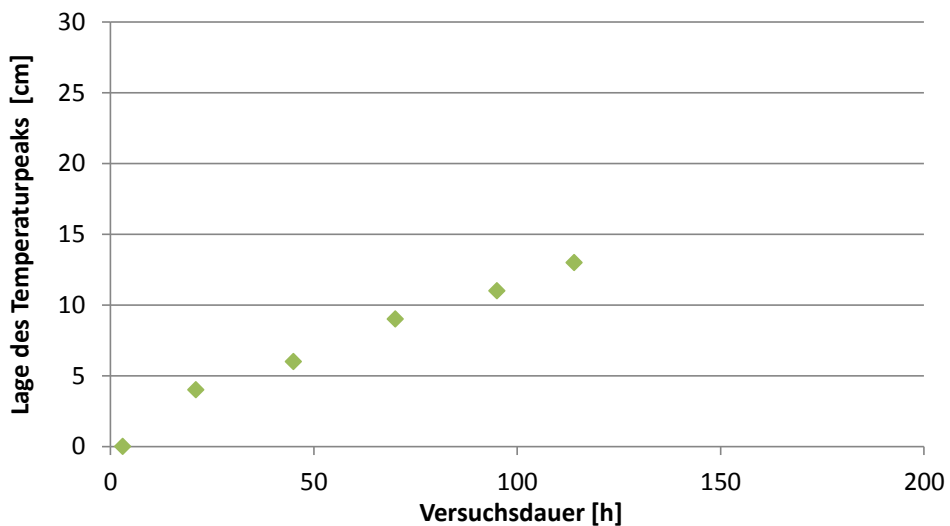


Abbildung 5-36: Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 8

Eine Abkühlung des Peaks erfolgt erst am Ende des Versuchs (Abbildung 5-37). Eine Erklärung gibt wieder der Verlauf des H_2S -Anteils (Abbildung 5-38).

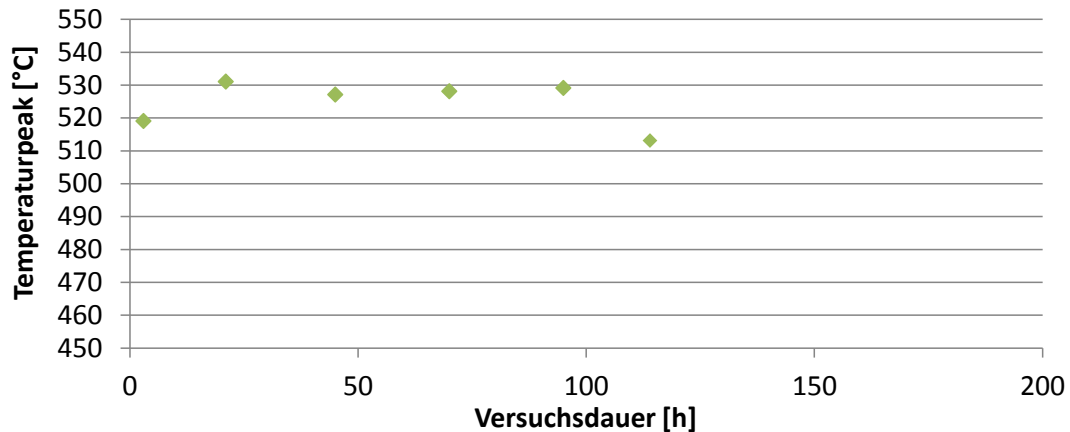
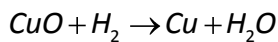


Abbildung 5-37: Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 8

Auch hier kommt es am Ende des Versuchs zu einem Anstieg des H₂S-Anteils nach dem Schwefeladsorber. Zu Beginn des Versuchs ist eine Entschwefelung unter 1 ppm aufgrund des Kupferoxids möglich. Kupferoxid neigt jedoch in Anwesenheit einer reduzierenden Atmosphäre (in diesem Fall H₂) zur Reduktion (Formel 5-10) zu metallischem Kupfer (Abbildung 5-39), wodurch ein Aktivitätsverlust hervorgerufen wird. Nach ungefähr 90 h wird derselbe Schwefelwasserstoffgehalt erreicht wie in Versuch 7.



5-10

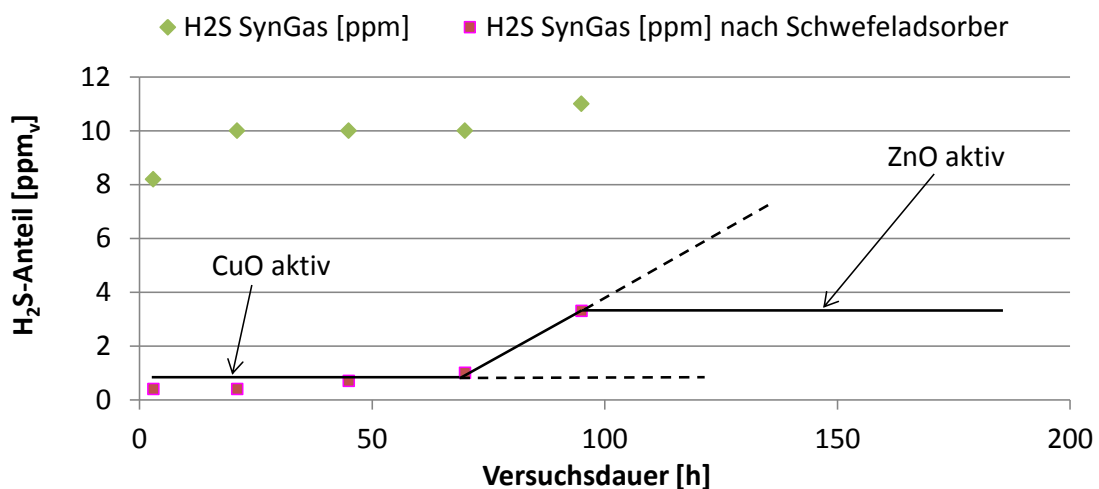


Abbildung 5-38: Zeitlicher Verlauf des H₂S-Anteils im Synthesegas Versuch 8

metallischer Glanz



Abbildung 5-39: Reduktion von Kupferoxid zu metallischem Kupfer

Der Versuch wurde abgebrochen, als der Schwefelwasserstoffanteil dem Anteil bei der Entschwefelung mit ZnO entsprochen hatte. Dies war nach ungefähr 100 h der Fall. Die Katalysatordeaktivierung kann durch die Entschwefelung mit CuO nur kurzzeitig verzögert werden und es kann darauf verzichtet werden.

Versuch 16:

Dieser Versuch zählt zur Versuchsgruppe 2 (vgl. Tabelle 5-4) und war der letzte im Zuge dieser Diplomarbeit. Er wurde daher anders als bei Versuch 7 und 8 mit dem kurzen Reaktor durchgeführt, welcher auf 350°C beheizt wurde. Dem „frischen“ Zinkoxid wurde 10% Nickeloxid, welches bei einem anderen Versuch zur Gasreinigung verwendet wurde und somit bereits mit Teer beladen war, zugemischt. Damit wurde eine katalytische Teerreinigung des Synthesegases vor dem Eintritt in den Gasreinigungsreaktor und eine Verfälschung der Untersuchungsergebnisse vermieden. Mit Nickeloxid ist es auch möglich, den organischen Schwefelanteil zu verringern. Abbildung 5-40 zeigt die Temperaturprofile. Betrachtet man das Inertprofil und das letzte Temperaturprofil (Stunde 199), ist hier schon ersichtlich, dass die Deaktivierung deutlich geringer ist.

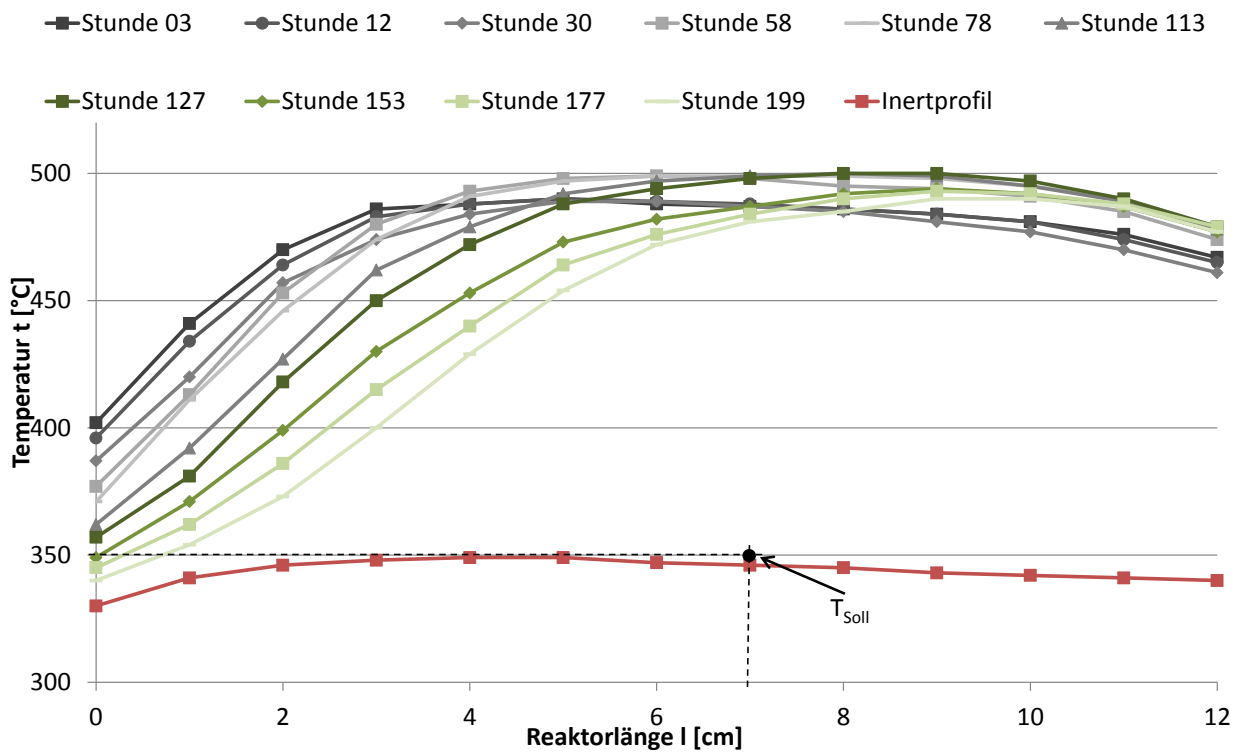


Abbildung 5-40: Temperaturprofile Versuch 16

Abbildung 5-41 zeigt einen gleichmäßigen Verlauf der Wanderung. Bei diesem Versuch betrug der Teerumsatz durchschnittlich 95% und es kam zu keinem Durchbruch.

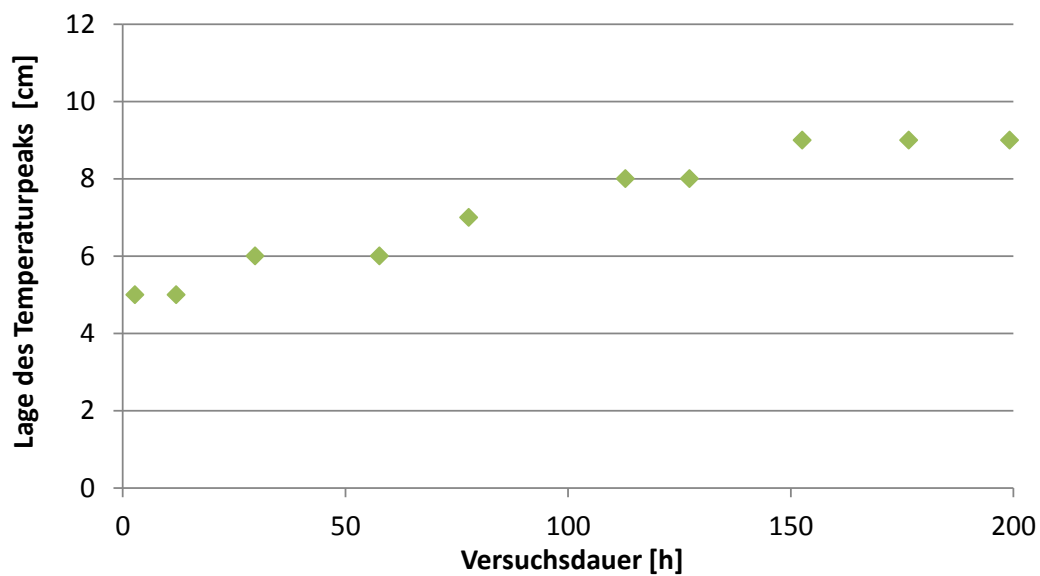


Abbildung 5-41: Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 16

In Abbildung 5-42 ist keine relevante Abkühlung des Peaks zu erkennen, was auf eine geringe Deaktivierung hinweist.

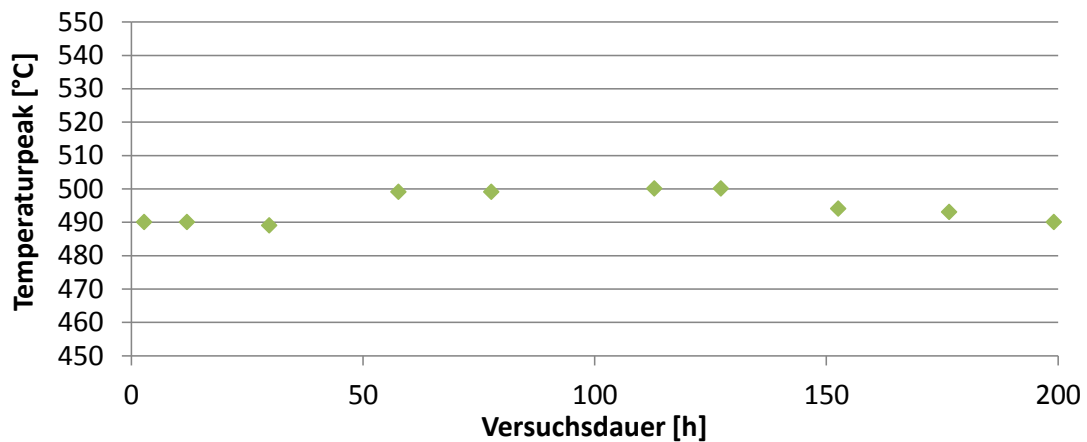


Abbildung 5-42: Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 16

Wie bei den Versuchen 7 und 8 werden auch hier zu Beginn niedrige Schwefelanteile erreicht (Abbildung 5-43). Im Laufe des Versuchs stiegen die Werte aber bis zu 7 ppm an. Trotzdem ist die Deaktivierung gering, was zum einen auf die organische Entschwefelung und zum anderen auf den kürzeren Reaktor zurückzuführen ist. Eine Korrespondenz zwischen der Abkühlung des Temperaturpeaks (Abbildung 5-42) und dem Verlauf des H₂S-Anteils (Abbildung 5-43) ist bei diesem Versuch nicht ersichtlich.

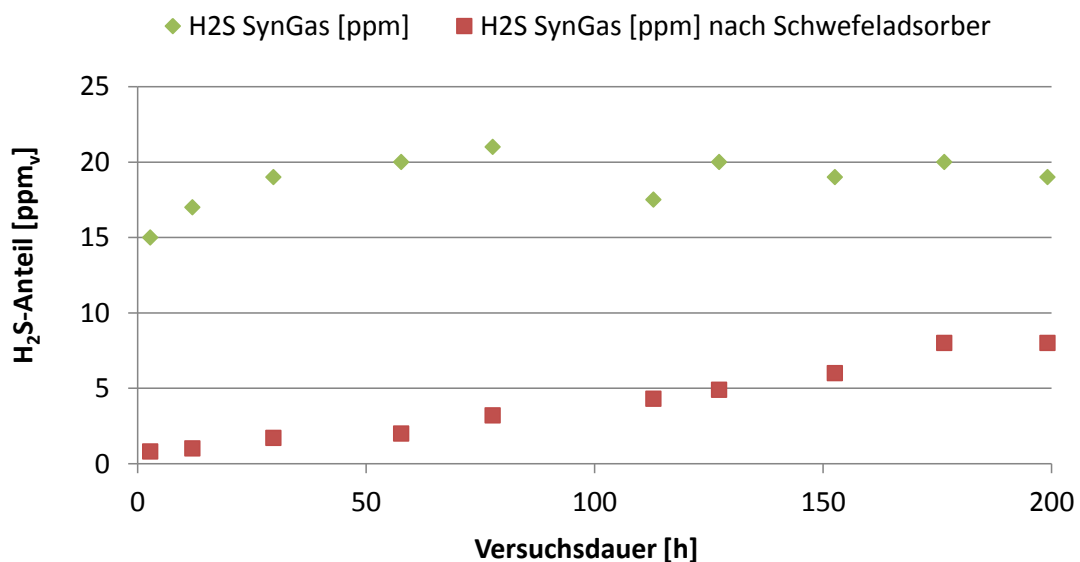


Abbildung 5-43: Zeitlicher Verlauf des H₂S-Anteils im Synthesegas Versuch 16

Ein Grund für die hohen H₂S-Werte könnte sein, dass die Zonen des Schwefeladsorbers mit geringer Temperatur bereits deaktiviert waren.

Fazit Versuchsgruppe 2:

Abbildung 5-44 zeigt den Verlauf der Teerumsätze. Bei keinem der Versuche kam es zu einem Durchbruch. Dadurch wird deutlich, dass durch Verringern des Schwefelgehalts im Synthesegas die Katalysatordeaktivierung hinausgezögert werden kann.

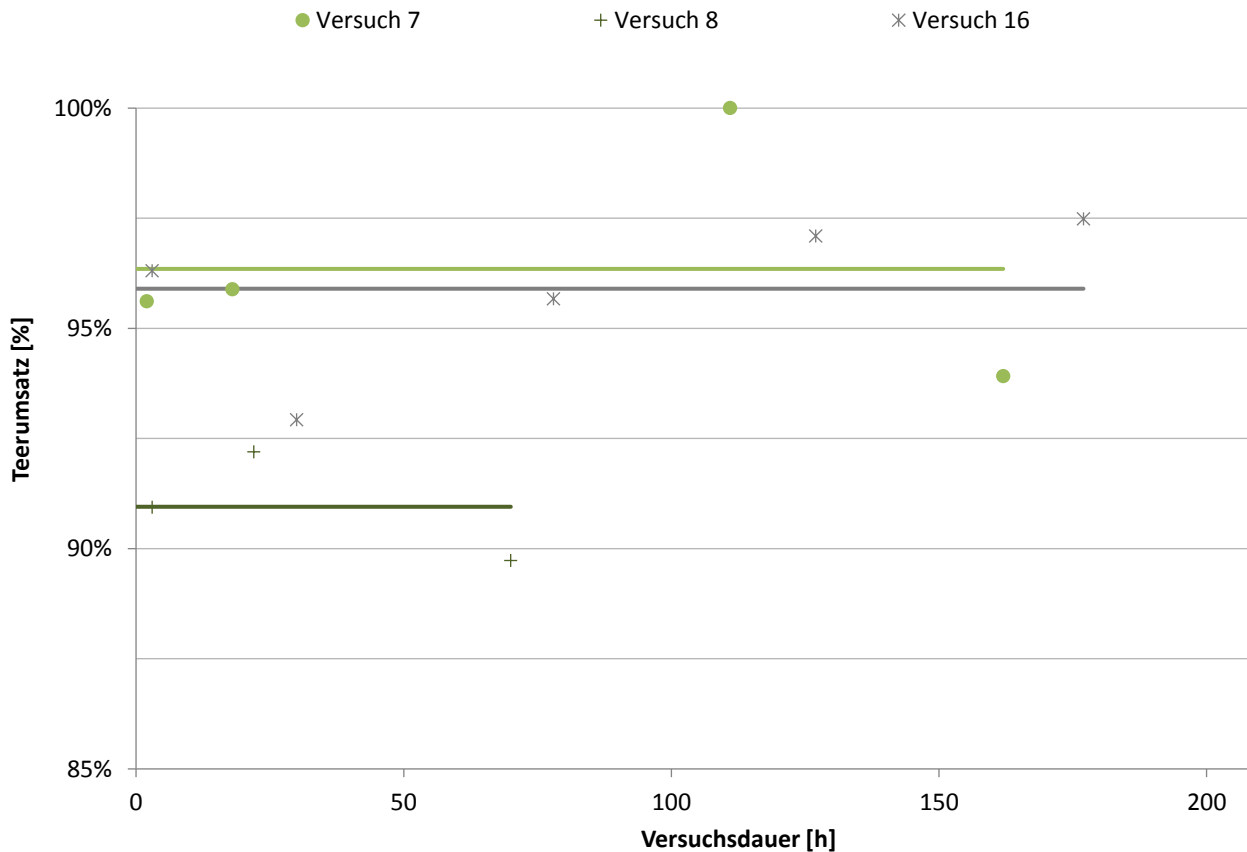


Abbildung 5-44: Verlauf der Teerumsätze der Versuchsgruppe 2

In Agnion-internen Referenzversuchen mit unterschiedlichen H₂S-Beladungen konnte eine Linearität zwischen dem Aktivitätsverlust des Katalysators und dem Schwefelwasserstoffgehalt des Synthesegases festgestellt werden. Mithilfe dieser Referenzversuche wurde ermittelt, dass sich aufgrund 1 ppm H₂S ein Katalysatorverbrauch von 0,0375 g/Nm³_{SynGas}/ppm ergibt. Damit kann die schwefelwasserstoffbezogene Deaktivierung, also jene Deaktivierung, die sich aufgrund des Schwefelwasserstoffanteils im Synthesegas ergibt berechnet werden. In Abbildung 5-45 setzt sich die gesamte Deaktivierung aus der schwefelwasserstoffbezogenen und der Restdeaktivierung zusammen.

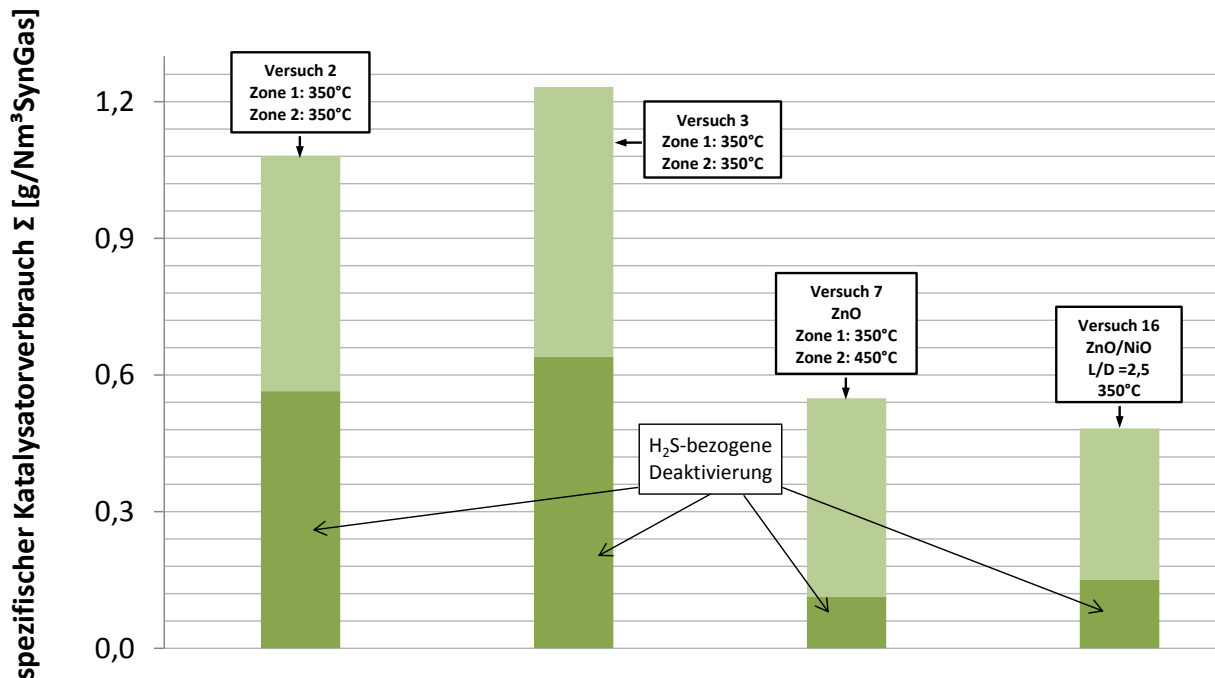


Abbildung 5-45: Vergleich Versuchsgruppe 1 (Versuch 2 und 3) mit Gruppe 2 (Versuch 7 und 16)

In Abbildung 5-45 werden Versuchsgruppe 1 und 2 miteinander verglichen. Hier sind deutlich die positiven Auswirkungen des Schwefeladsorbers im Hinblick auf die Katalysatordeaktivierung erkennbar. Dies erklärt sich dadurch, dass wie bereits in Kapitel 3.4 beschrieben, Schwefel zu einer physikalischen Blockade der Reaktionsflächen des Katalysators führt.

Anhand der H₂S-bezogenen Deaktivierung ist der Einfluss des Schwefels gut erkennbar. Bei Versuchsgruppe 1 beträgt sie ungefähr die Hälfte der gesamten Deaktivierung, bei Versuchsgruppe 2 aufgrund des Schwefeladsorbers nur ungefähr ein Fünftel. Versuch 16 weist trotz der höheren H₂S-bezogenen Deaktivierung einen geringeren Aktivitätsverlust als Versuch 7 auf. Dies ist auf die veränderte Reaktorgeometrie zurückzuführen, darauf wird aber noch später eingegangen.

5.3.3 Versuchsgruppe 3

Bei dieser Gruppe wurde eine andere Reaktorgeometrie getestet. Der neue Reaktor war mit einer Länge von 140 mm kürzer, hatte jedoch mit 46 mm einen größeren Durchmesser. Dies ergibt ein L/D-Verhältnis von 2,5. Er wurde ebenfalls mit 350 ml Katalysatormaterial befüllt, wodurch eine Raumgeschwindigkeit im Betriebspunkt des Vergasers von 2700 h⁻¹ beibehalten wurde (vergleiche Abbildung 4-7).

Durch die Änderung der Geometrie wurde jedoch die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor von 0,54 m/s auf 0,16 m/s gesenkt. Damit soll der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Methan-Synthese untersucht werden, bei der die Reaktionspartner als fluide Phase an der porösen Oberfläche eines Katalysatorpartikels vorbeiströmen.

Der kurze Reaktor ist einzonig beheizbar und wurde auf eine Temperatur von 350°C geregelt. Es wurde weiterhin mit Zinkoxid entschwefelt, als Katalysatormaterial wurde „Kat 1“ verwendet.

Versuch 9:

Abbildung 5-46 zeigt die Temperaturprofile dieses Versuchs. Auch hier beim kurzen Reaktor ist ersichtlich, dass es zu keinem Zuschalten der Heizung kommt. Beim Erstellen des Inertprofils wurde die Heizung auf 350°C geregelt.

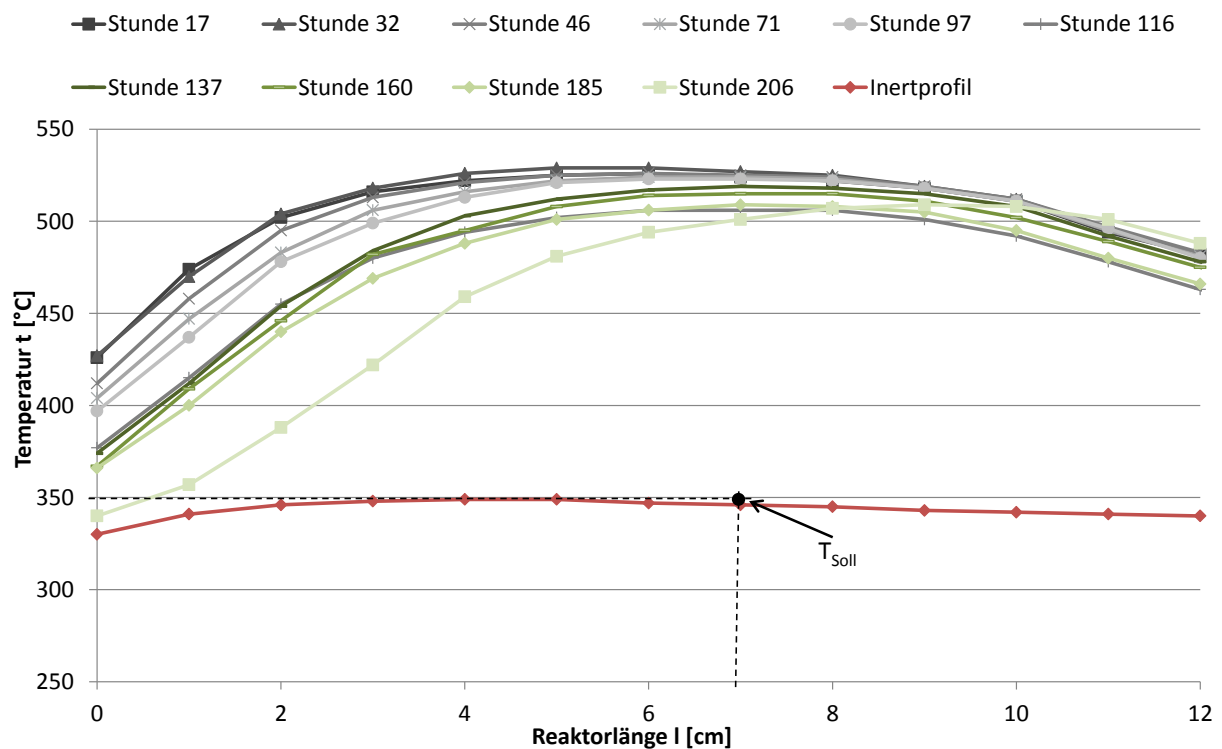


Abbildung 5-46: Temperaturprofile Versuch 9

In Abbildung 5-47 ist die Wanderung des Temperaturpeaks zu sehen. Sie liegt im Bereich von 1 cm, was auf eine geringe Deaktivierung hinweist. Mit einer geringen Wanderung war jedoch auch zu rechnen, da bei einem breiteren Reaktor auf die Querschnittsfläche gesehen mehr Katalysator zur Verfügung steht und die Wanderung in Längsrichtung deshalb langsamer abläuft.

Bei diesem Versuch wurden keine SPA-Proben genommen, der Verlauf lässt jedoch darauf schließen, dass es zu keinem Durchbruch kam und der Teerumsatz konstant hoch verlief.

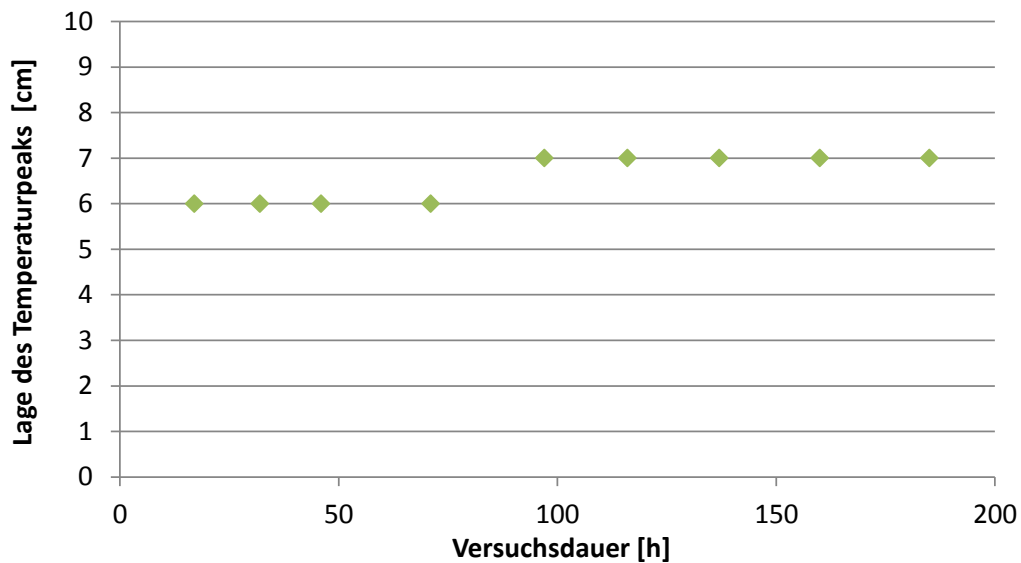


Abbildung 5-47: Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 9

Die Abkühlung des Temperaturpeaks ist ebenfalls gering (Abbildung 5-48), was die vorherigen Aussagen bestätigt. Der Schwefelwasserstoffanteil nach dem Adsorber betrug während des Versuchs zwischen 2 und 4 ppm.

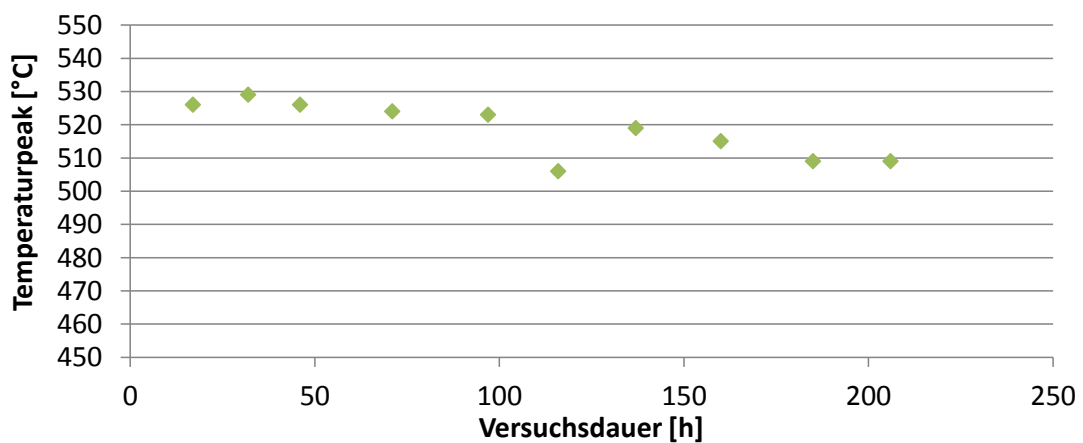


Abbildung 5-48: Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 9

Versuch 10:

Die Parameter sind dieselben wie bei Versuch 9, da es sich wieder um eine Doppelbestimmung handelt. Abbildung 5-49 zeigt die Temperaturprofile von Versuch 10, welche ähnlich jenen von Versuch 9 sind.

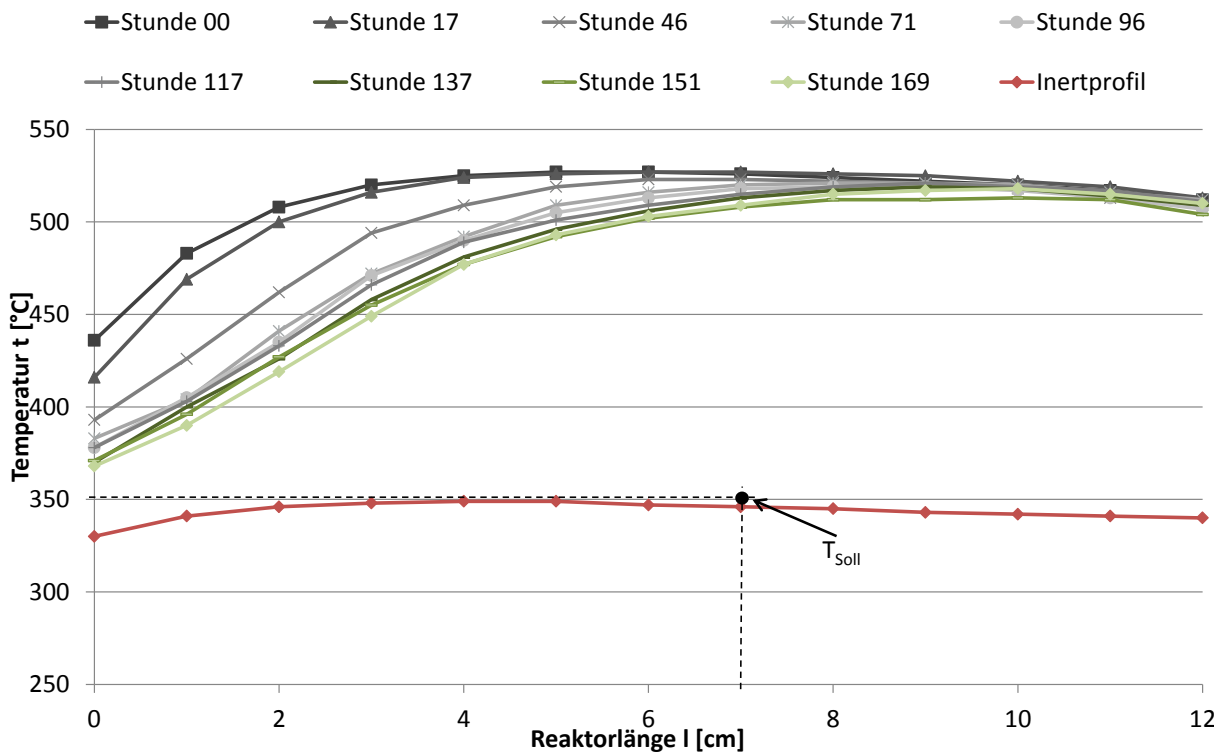


Abbildung 5-49: Temperaturprofile Versuch 10

In Abbildung 5-50 ist die Wanderung des Temperaturpeaks zu sehen. Diese ist ausgeprägter als bei Versuch 9, was auf den etwas höheren Schwefelwasserstoffanteil (im Durchschnitt 4 ppm) zurückzuführen ist. Der Teerumsatz während des Versuchs verlief konstant bei ungefähr 95%.

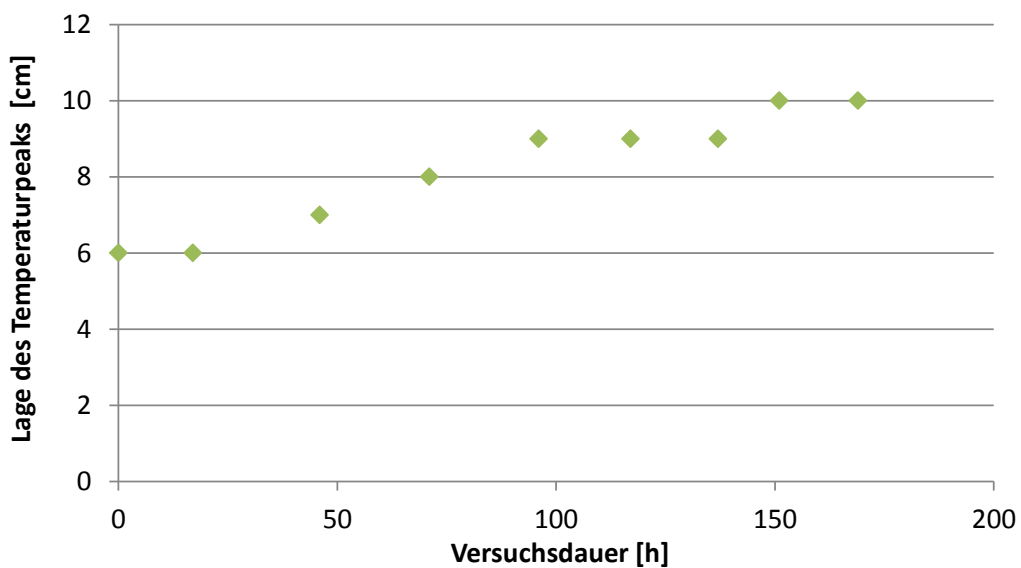


Abbildung 5-50: Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 10

Auch die Abkühlung (Abbildung 5-51) verläuft etwas steiler als bei Versuch 9, was zum obigen Bild passt.

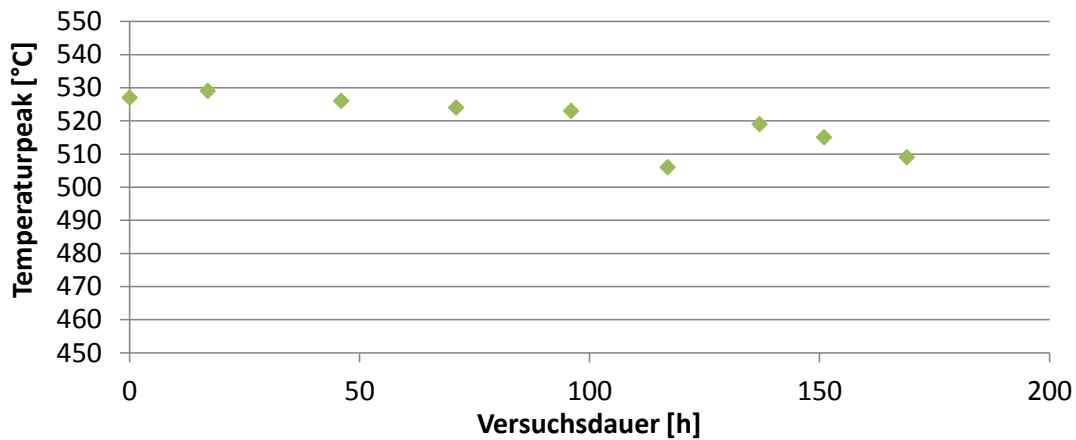


Abbildung 5-51: Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 10

Die Deaktivierung bei Versuch 9 ($0,41 \text{ g/Nm}^3$) ist nur minimal geringer als bei Versuch 10 ($0,49 \text{ g/Nm}^3$), sodass beide als gleichwertig betrachtet werden können.

Versuch 11:

Hier wurde versucht den Katalysator, anstatt wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben, mit dem im Synthesegas vorhandenen Wasserstoff, also während des Versuchs, zu aktivieren. Ziel war es, herauszufinden, ob auch so eine Methanierung möglich war. Dies bestätigte sich, jedoch konnte die ermittelte Deaktivierung aufgrund der kurzen Versuchsdauer von nur 66 Stunden nicht mit anderen Versuchen verglichen werden. Es wurden nur drei Temperaturprofile erstellt, wodurch es nicht möglich war Ausreißer zu identifizieren und ein mit anderen Versuchen vergleichbares Ergebnis zu erzielen.

Fazit Versuchsgruppe 3:

In Abbildung 5-52 werden die Versuchsgruppen 1, 2 und 3 miteinander verglichen, wieder aufgeschlüsselt in H_2S -bezogene und Restdeaktivierung.

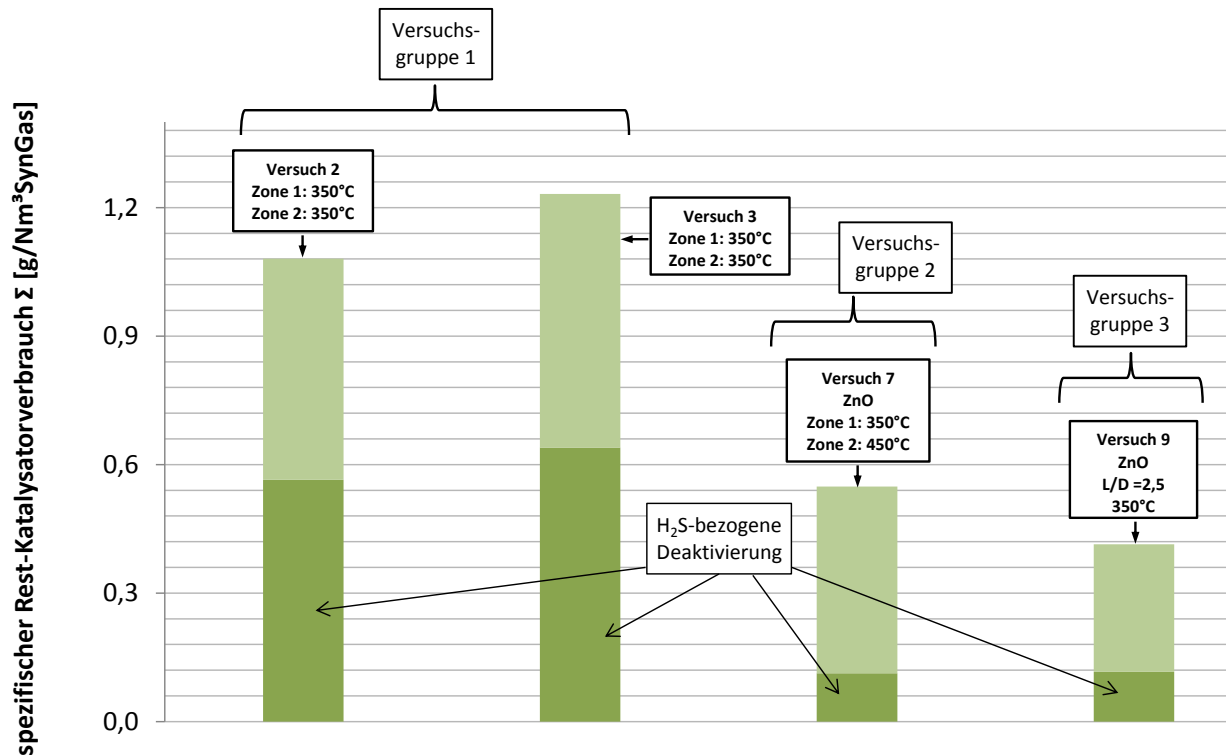


Abbildung 5-52: Vergleich der Versuchsgruppen 1 (Versuche 2 und 3), 2 (Versuch 7) und 3 (Versuch 9)

Aufgrund der ähnlichen H₂S-bezogenen Deaktivierung von Versuch 7 und 9 ist eine weitere Verbesserung von Versuchsgruppe 2 auf 3 erkennbar. Zurückzuführen ist dies auf die niedrigere Strömungsgeschwindigkeit des Gases im Reaktor, wodurch mehr Zeit für die während der Methanierung ablaufenden Reaktionen zur Verfügung stand. Eine weitere Änderung der Reaktorgeometrie und somit Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit müsste daher untersucht werden.

Der Teerumsatz lag bei den Versuchsgruppen 2 und 3 konstant bei ungefähr 95 %. Hierzu sei jedoch auf Kapitel 6 Zusammenfassung und Ausblick verwiesen.

Mit dem kurzen Reaktor wurden auch erstmals radiale Temperaturprofile erstellt. Dafür wurden kurz nach Reaktoreintritt (unten), in der Mitte (mitte) und kurz vor Reaktoraustritt (oben) radial Schutzrohre am Reaktor angebracht (vergleiche Abbildung 4-7). In ihnen konnten Thermoelemente verschoben werden, sodass jeweils am Innenmantel des Reaktors (außen), auf halber Strecke zwischen Innenmantel und Mitte des Reaktors (mitte) und der Mitte (innen) die Temperatur gemessen werden konnte. Die Abbildung 5-53 zeigt die so erhaltenen Temperaturprofile beispielhaft für Versuch 9. Zusätzliche Ergebnisse konnten dadurch jedoch nicht gewonnen werden. Der wärmste Punkt war während der gesamten Versuchsdauer bei jedem Versuch im mittleren Schutzrohr in der Mitte des Reaktors.

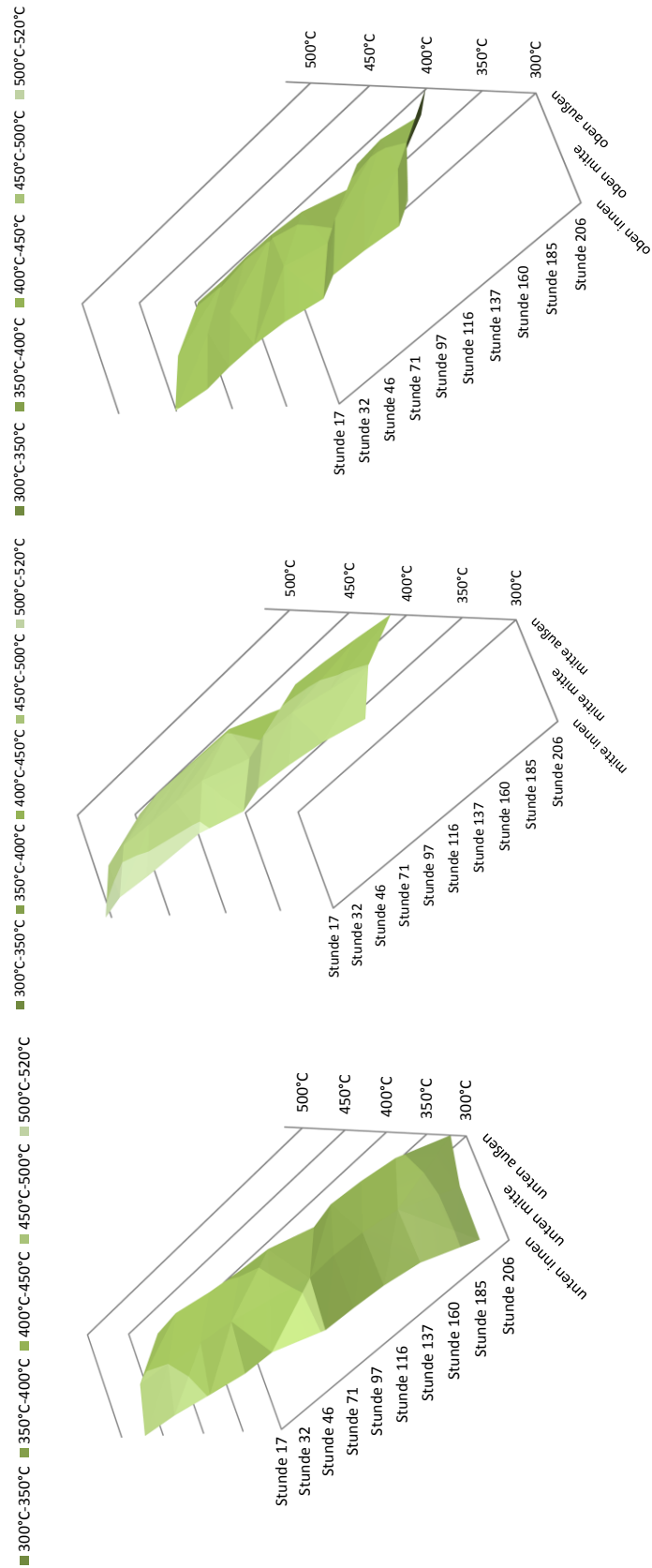


Abbildung 5-53: radiale Temperaturprofile Versuch 9 oben, mitte und unten

5.3.4 Versuchsgruppe 4

In der letzten Versuchsgruppe wurden zwei weitere Katalysatortypen, „Kat 2“ und „Kat 3“ getestet (vgl. Tabelle 5-4). In allen Versuchen wurde der kurze Reaktor verwendet und auf 350°C beheizt. Zwei Versuche wurden mit „Kat 2“ durchgeführt, zwei mit „Kat 3“. Aktiviert wurden die beiden Katalysatortypen nach dem gleichen Verfahren wie bei „Kat 1“ (vergleiche Kapitel 4.2.4).

Versuch 12:

Dieser wurde mit „Kat 2“ durchgeführt. In Abbildung 5-54 ist der zeitliche Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks dargestellt. Verglichen mit der vorherigen Versuchsgruppe ist diese viel stärker ausgeprägt. Die Deaktivierung beträgt hier auch das Doppelte wie bei den Versuchen der Gruppe 3.

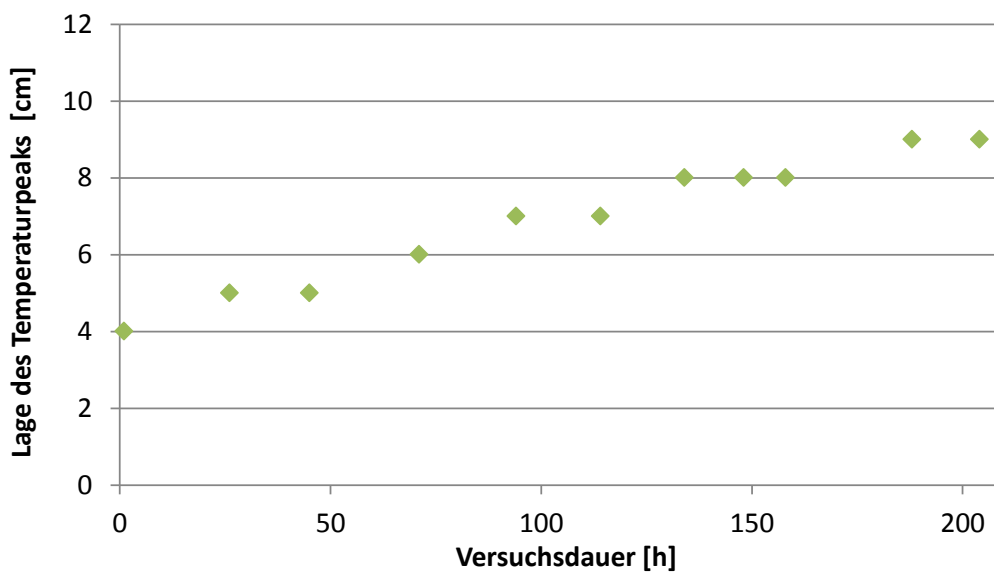


Abbildung 5-54: Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 12

SPA-Proben wurden bei diesem Versuch keine genommen. Der Schwefelwasserstoffgehalt betrug wie schon bei den vorherigen Versuchen rund 3 ppm. Abbildung 5-55 zeigt einen ungleichmäßigen Verlauf des Temperaturpeaks.

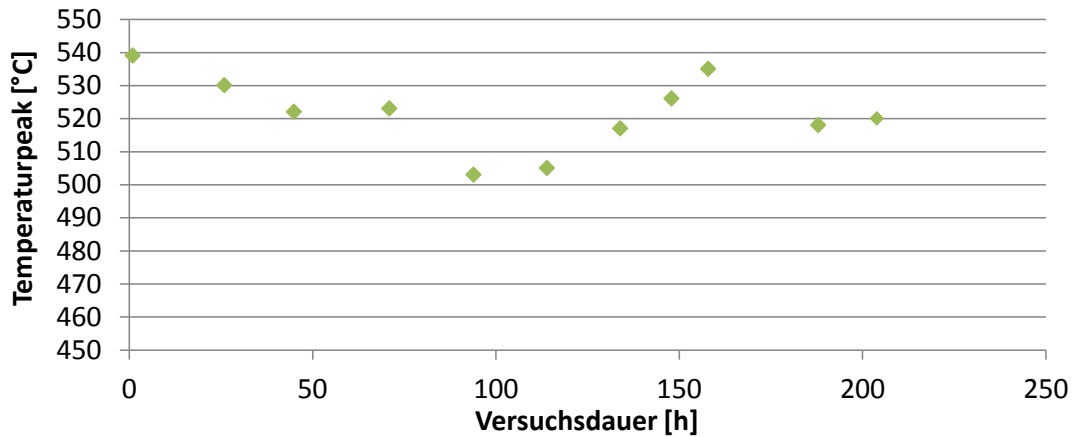


Abbildung 5-55: Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 12

Versuch 13:

Dieser wurde ebenfalls mit „Kat 2“ durchgeführt. Die Steigung der Wanderung des Temperaturpeaks (Abbildung 5-56) ist mit jener von Versuch 12 vergleichbar. Trotzdem kommt es hier zu einer höheren Deaktivierung, obwohl auch hier der H₂S-Anteil bei ungefähr 3 ppm liegt. Der Grund hierfür muss in weiteren Versuchen geklärt werden.

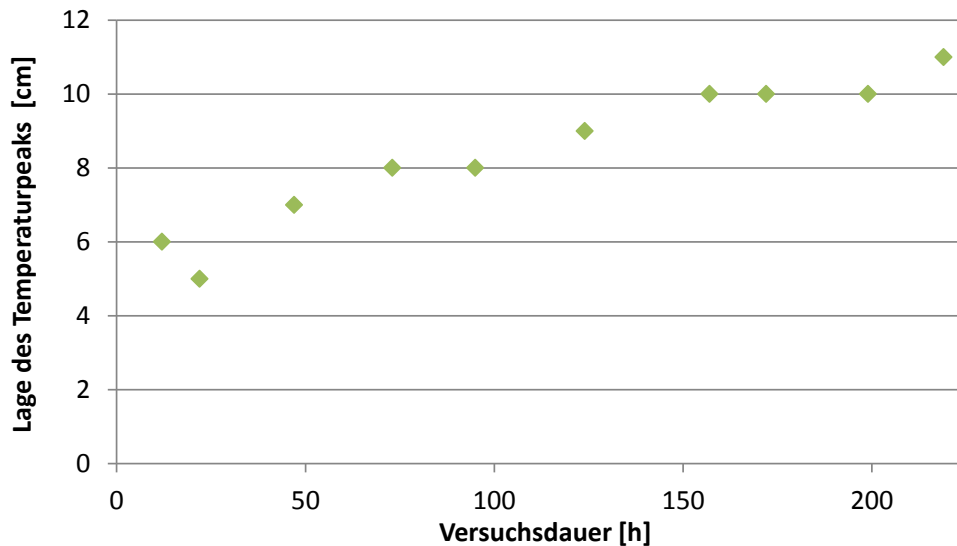


Abbildung 5-56: Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 13

Auch hier ist keine relevante Abkühlung des Temperaturpeaks zu beobachten (Abbildung 5-57). Der Teerumsatz verlief mit ungefähr 94% konstant und es kam zu keinem Durchbruch.

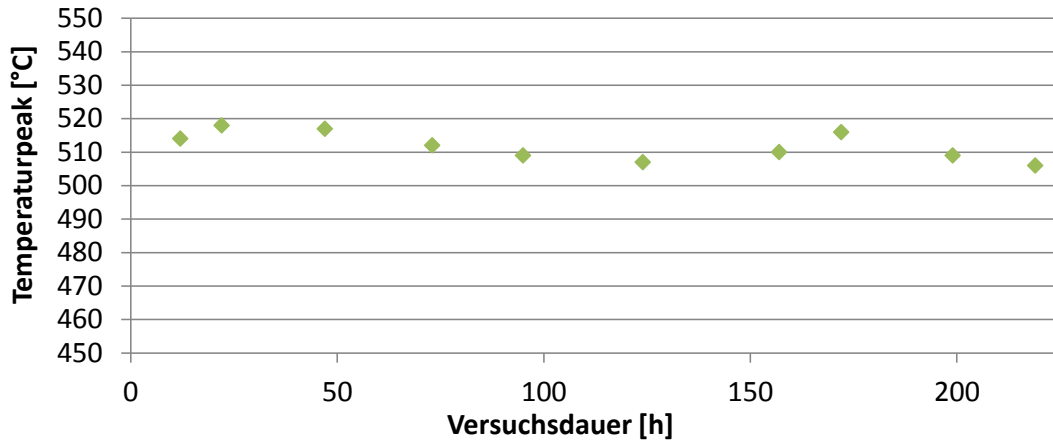


Abbildung 5-57: Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 13

Versuch 14:

Bei diesem Versuch wurde „Kat 3“ verwendet. Abbildung 5-58 zeigt einen steilen Anstieg der Wanderung des Temperaturpeaks. Hier kam es auch zur höchsten Deaktivierung aller Versuche, der Schwefelwasserstoffgehalt betrug im Durchschnitt 6 ppm. Zurückzuführen ist dies vermutlich auf einen Engpass, aufgrund dessen gebrauchtes Zinkoxid eines anderen Versuchsstands verwendet werden musste.

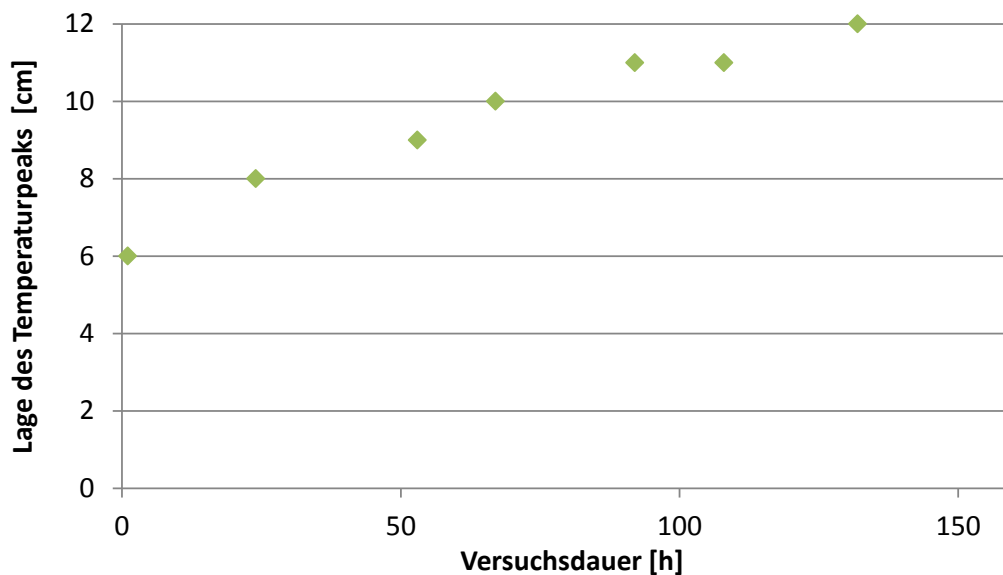


Abbildung 5-58: Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 14

Abbildung 5-59 zeigt eine deutliche Abkühlung des Temperaturpeaks. Der Teerumsatz verlief nur ungefähr 120 Stunden konstant und dann kam es zu einem Durchbruch, was auf die hohe Deaktivierung zurückzuführen ist.

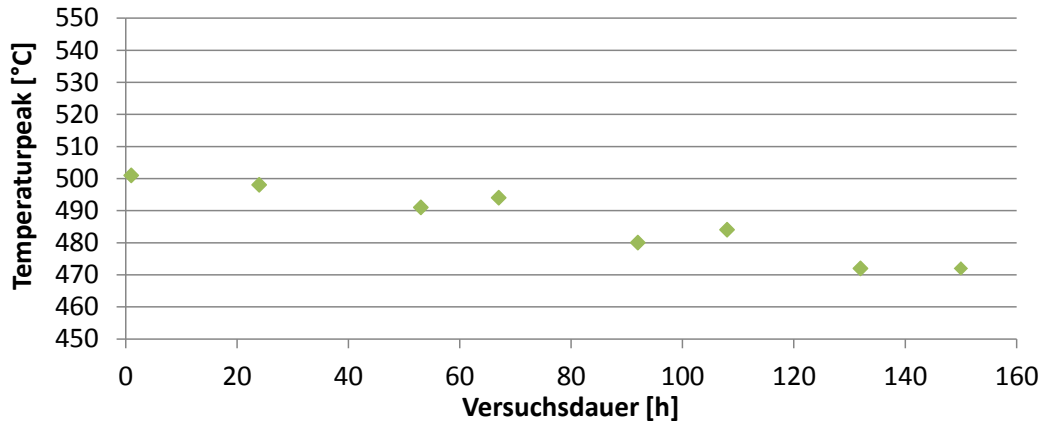


Abbildung 5-59: Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 14

Versuch 15:

Auch dieser wurde mit „Kat 3“ durchgeführt. Jedoch wurden anstatt 350 ml nur 250 ml eingefüllt, da aufgrund eines Fehlversuches nicht genügend „Kat 3“ zur Verfügung stand. In Abbildung 5-60 ist ersichtlich, dass es nur zu einer geringen Wanderung des Temperaturpeaks kommt. Im Gegensatz zu Versuch 14 kann Versuch 15 mit den Ergebnissen aus Versuchsgruppe 3 mithalten. Der mittlere H₂S-Anteil betrug hier 3 ppm, da bei diesem Versuch wieder neues Zinkoxid eingesetzt wurde.

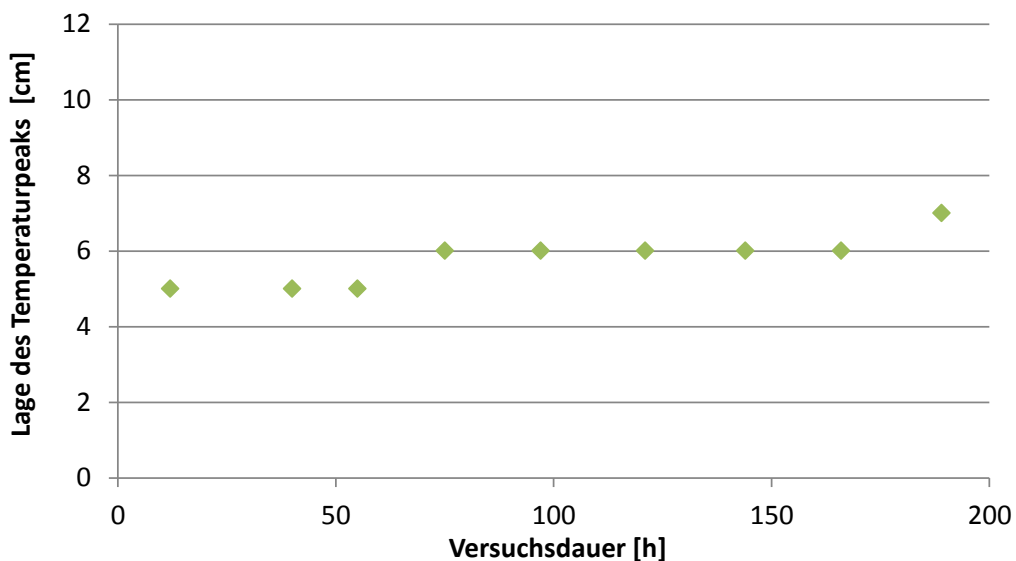


Abbildung 5-60: Zeitlicher Verlauf der Wanderung des Temperaturpeaks Versuch 15

Der Temperaturpeak beginnt erst am Ende des Versuchs abzukühlen (Abbildung 5-61). Trotz der geringen Deaktivierung verlief der Teerumsatz nur ungefähr 140 Stunden konstant und danach kam es zu einem Durchbruch. Dies könnte auf die geringere Katalysatorfüllmenge zurückzuführen sein.

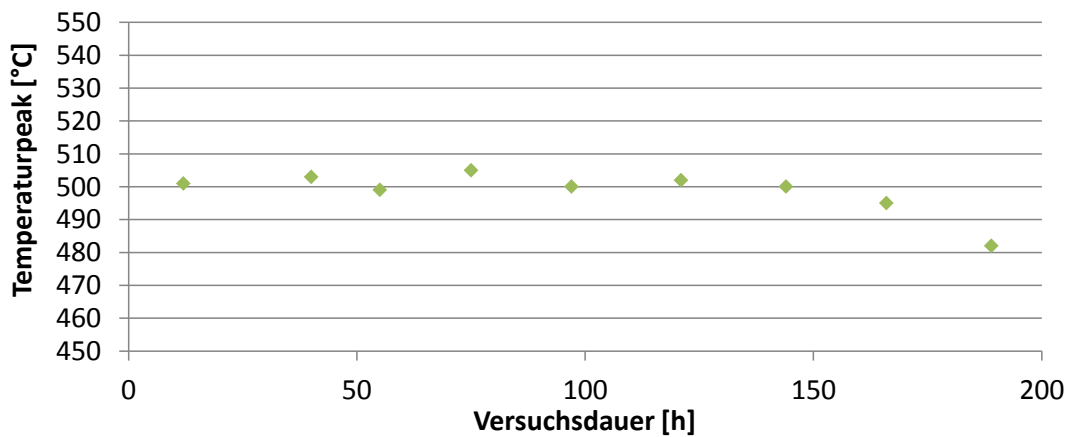


Abbildung 5-61: Zeitlicher Verlauf der Abkühlung des Temperaturpeaks Versuch 15

Fazit Versuchsgruppe 4:

Abbildung 5-62 zeigt einen Vergleich der Deaktivierungen der Katalysortypen. Da das Deaktivierungsverhalten bezogen auf Schwefelwasserstoff bei den Katalysortypen „Kat 2“ und „Kat 3“ nicht bekannt ist, ist hier jeweils der gesamte Katalysatorverbrauch dargestellt.

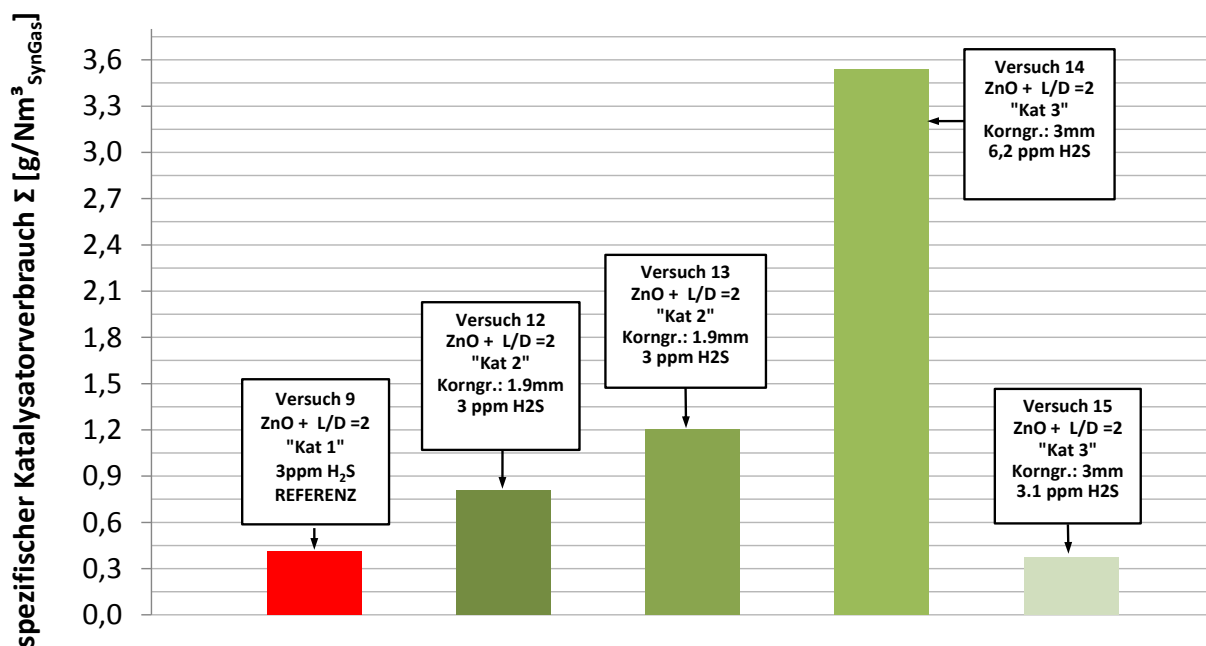


Abbildung 5-62: Vergleich der Katalysortypen

Unter den gleichen Versuchsbedingungen können mit „Kat 2“ keine so guten Ergebnisse wie mit „Kat 1“ erreicht werden. Bessere Ergebnisse konnten teilweise mit „Kat3“ erzielt werden. Jedoch scheint dieser Katalysator stark schwefelabhängig zu sein. Bei Versuch 14 mit 6 ppm H₂S, kam es sogar zu einer höheren Deaktivierung als bei Versuchen ohne Schwefeladsorber. Das Verhalten dieses Katalysators muss in weiteren Versuchen untersucht werden.

Abbildung 5-63 zeigt den Verlauf der Teerumsätze. Die Durchbrüche bei den Versuchen 14 und 15 sind hier zu erkennen.

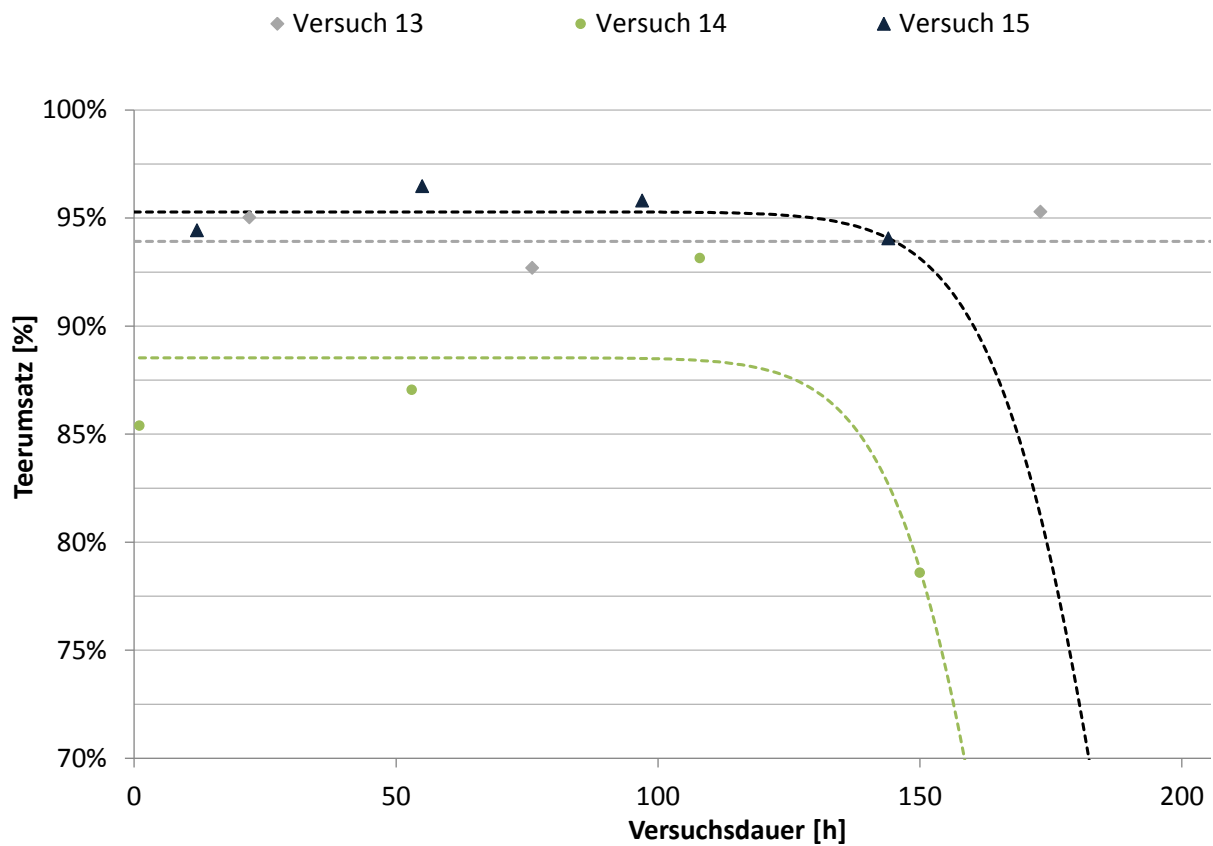


Abbildung 5-63: Verlauf der Teerumsätze Versuchsgruppe 4

6. Zusammenfassung und Ausblick

Hier werden die wichtigsten Erkenntnisse zu Katalysatordeaktivierung und Teerumsatz zusammengefasst. Darauf folgt ein Ausblick auf weitere Untersuchungen hinsichtlich der Katalysatordeaktivierung bei der Methanierung biogener Synthesegase.

6.1. Katalysatordeaktivierung

Der Einfluss der Temperatur in Versuchsgruppe 1 konnte nicht genau geklärt werden. Jedoch lassen die Durchbrüche bei den Teerumsätzen während den Versuchen darauf schließen, dass die erhöhte Temperatur die Katalysatordeaktivierung nicht hinausgezögert hat. Eine wichtige Erkenntnis der Versuchsgruppe war, dass die Eintrittstemperatur nicht zu hoch sein darf, um Verkokungen zu vermeiden.

In Versuchsgruppe 2 wurde der aus Literaturstudien bereits bekannte negative Einfluss des Schwefels deutlich und es konnte durch den Schwefeladsorber eine Verzögerung der Katalysatordeaktivierung erreicht werden. Keine Verbesserungen brachten die Verwendung von Kupfer- bzw. Nickeloxid mit sich.

Ebenfalls positiv wirkte sich die Veränderung der Reaktorgeometrie in Versuchsgruppe 3 aus. Hier wurde der Reaktor kürzer, aber dafür breiter, was eine Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit zur Folge hatte. Dadurch stand mehr Zeit für die an den Partikeln des Nickelkatalysators ablaufende Methanierungsreaktion zur Verfügung, wodurch die Deaktivierung ebenfalls hinausgezögert werden konnte.

Interessante Erkenntnisse hinsichtlich des Verhaltens unterschiedlicher Katalysatoren lieferte Versuchsgruppe 4. Insbesondere „Kat 3“, dessen Untersuchung Ziel weiterer Arbeiten sein sollte.

6.2. Teerumsatz

Zu einem Durchbruch kam es vor allem bei Versuchen der Versuchsgruppe 1. Der Teerumsatz kann also durch eine zusätzliche Beheizung nicht positiv beeinflusst werden.

Daraus lässt sich wie schon früher erwähnt selbiges in Bezug auf den Aktivitätsverlust schließen. Auf die Verwendung einer zusätzlichen Beheizung kann also verzichtet werden.

Geringen Einfluss hat die Teerbelastung vor dem Gasreinigungsreaktor. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 6-1 zu erkennen, wo beispielsweise bei Gaszusammensetzungen mit hohen Teerbelastungen das Teer fast vollständig reformiert werden kann, in anderen Fällen mit niedrigen Teerbelastungen der Teergehalt nach dem Reaktor noch relativ hoch ist.

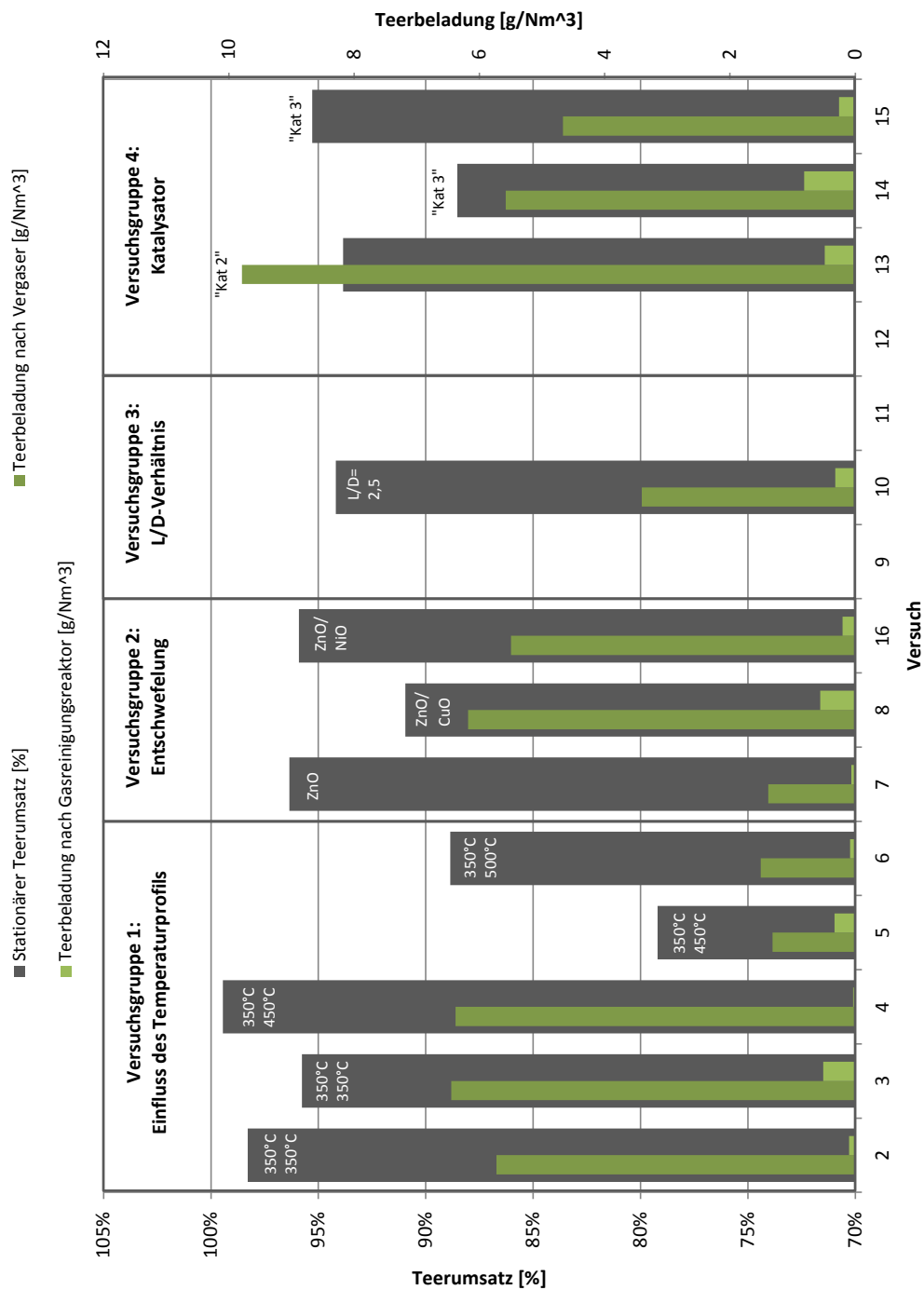


Abbildung 6-1: Teerbelastungen vor und nach Gasreinigungsreaktor und Teerumsatz

6.3. Ausblick

Die weitere Reduktion des Schwefelgehalts im Synthesegas muss Ziel weiterer Untersuchungen sein, da Schwefel bei den bei der Methansynthese eingesetzten Nickelkatalysatoren als kritischstes Katalysatorgift gilt. Hierbei sollte neben der Verringerung des Schwefelwasserstoffs auch die Verminderung des organischen Schwefels forciert werden.

Weiters muss eine weitere Veränderung der Gasreinigungsreaktorgeometrie und deren Einfluss auf die Katalysatordeaktivierung in Betracht gezogen werden. Die Optimierung des L/D-Verhältnis des Reaktors sollte dabei im Vordergrund stehen.

„Kat 3“ sollte ebenfalls Ziel weiterer Untersuchungen sein, da mit ihm bei einer Halbierung der Schwefelwasserstoffkonzentration der Aktivitätsverlust um knapp 90% gesenkt werden konnte. In Verbindung mit einer verbesserten Entschwefelung ist hier vermutlich noch Optimierungspotential vorhanden.

Wie in Kapitel 5 beschrieben, wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem auf die vorherige Aktivierung des Katalysators verzichtet wurde. Vor allem im Hinblick auf Großanlagen wären weitere Untersuchungen zu diesem Thema von großem Nutzen, da sich hier die Aktivierung aufgrund der dafür benötigten Wasserstoffmengen oft als problematisch erweist.

Literaturverzeichnis

- [1] **Hofbauer, H., Rauch, R., Loeffler, G., Kaiser, S., Fercher, E. und Tremmel, H.** Six years experience with the FICFB-Gasification Process. *Proceedings 12th European Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate protection, Amsterdam, The Netherlands.* 2002.
- [2] **Kienberger, Thomas.** *Methanierung biogener Synthesegase mit Hinblick auf die direkte Umsetzung von höheren Kohlenwasserstoffen.* Dissertation, TU Graz : VDI-Verlag, 2010. ISBN 978-3-18-359506-8.
- [3] **Karl, Jürgen.** *Dezentrale Energiesysteme.* München Wien : Oldenbourg, 2006. ISBN 3-486-57720-0.
- [4] **Österreichische Vereinigung für das Gas- und Wasserfach.** *Richtlinie G31.* Mai 2001.
- [5] **Irschara, Florian.** *Entschwefelung von biogenen Produktgasen.* Graz : Diplomarbeit, Institut für Wärmetechnik, TU Graz, 2009.
- [6] **Bamberger, Gabriel.** *Heißgasentschwefelung für SOFC-Anwendungen.* Graz : Diplomarbeit, Institut für Wärmetechnik, TU Graz, 2006.
- [7] **Harrison, D. P.** *Performance Analysis of ZnO-based Sorbents in Removal of H₂S from Fuel Gas.* Berlin : Springer, 1998.
- [8] **Kienberger, Thomas.** *internes Dokument.* Graz : Fa. Agnion.
- [9] **Bartholomew, Calvin H.** Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General.* 2001, 212, S. 17-60.
- [10] **Frank, Nadine.** *Teerumsetzung in der SOFC.* München : Dissertation, TU München, 2010.
- [11] **Milne, T.A., Evans, R.J.** *Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation and Conversion.* Colorado, US : National Renewable Energy Laboratory, 1998.
- [12] **Dayton, D.** *A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction.* US : National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2002.
- [13] **Bergman, P., van Paasen, S. und Boerrigter, H.** *The novel "OLGA" technology for complete tar removal from biomass producer gas.* Petten : Energy research Centre of the Netherlands (ECN), 2002.

- [14] **Neeft, J.P.A., Knoef, H.A.M., Zielke, U., Sjöström, K., Hasler, P., Simell, P.A., Dorrington, M.A., Thomas, L., Abatzoglou, N., Deutch, S., Greil, C., Buffinga, G.J., Brage, C. und Suomalainen, M.** Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases. 2003.
- [15] **Fjellerup, J.** *Formation, Decomposition and Cracking of Biomass Tars in Gasification.* Denmark : Technical University of Denmark, 2005.
- [16] **Ising, M.** *Zur katalytischen Spaltung teerartiger Kohlenwasserstoffe bei Wirbelschichtvergasung von Biomasse.* Dortmund : Dissertation, Universität Dortmund, 2002.
- [17] **Vosecky, M., Kamenikova, P., Pohorely, M., Skoblja, S. und Puncochar, M.** Efficient tar removal from biomass producer gas at moderate temperatures via steam reforming on nickel-based catalyst. *Proceedings 17th European Biomass Conference and Exhibition, Hamburg, Deutschland.* 2009, S. 862 - 866.
- [18] **Rostrup-Nielsen, Jens.** Activity of Nickel catalysts for steam reforming of Hydrocarbons. *Journal of Catalysis.* 1973, Bd. 31, S. 173-199.
- [19] **Sabatier Paul, Senderens J.B.** New Synthesis of Methane. *Journal Chemical Society.* 1902.
- [20] **Seemann, Martin.** *Methanation of biosyngas in a fluidized bed reactor - Development of a one-step synthesis process.* Zürich : Dissertation, ETH Zürich, 2006.
- [21] **Cheng, Yi-Heng.** *Untersuchung zur gleichzeitigen Methanisierung und Konvertierung CO-reicher Synthesegase in Gegenwart von Schwefelwasserstoff.* Düsseldorf : VDI Verlag GmbH, 1983.
- [22] **ÖNORM, M7135.** *Preßlinge aus naturbelassenem Holz und naturbelassener Rinde. Pellets und Briketts; Anforderungen und Prüfbestimmungen.* Wien : Österreichisches Normungsinstitut, 1998.
- [23] **Terkovics, Erich.** *Optimierung einer allothermen Laborwirbelschichtvergasungsanlage.* Graz : Diplomarbeit, Institut für Wärmetechnik, TU Graz, 2011.
- [24] **Loidolt, Peter.** *Inbetriebnahme eines allothermen Wirbelschichtvergasers.* Graz : Bachelorarbeit, Institut für Wärmetechnik, TU Graz, 2011.

- [25] **Maihak, AG.** Betriebsanleitung für den MONOCOLOR 1N. Hamburg. Juli 1995. 2.2.
- [26] **Zuber, Christian.** *Untersuchung von Schwefelverbindungen und deren Entfernung beim Prozess der Biomassevergasung.* Graz : Diplomarbeit, Institut für Wärmetechnik, TU Graz.
- [27] **Brage, C. und Yu, Q.** *The SPA (Solide-Phase Adsorption) Method for Analysis of GC-detectable Biomass tar.* Stockholm : KTH-Stockholm.
- [28] **Brage, C., Yu, Q., Chen, G. und Sjöström, K.** Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation. *Fuel.* 1997, Bd. 76, 2, S. 137-142.
- [29] **Neeft, J.P.A., van Paasen, S., Knoef, H.A.M., Buffinga, G.-J., Zielke, U., Sjöström, K., Brage, C., Hasler, P., Simell, P.A., Suomalainen, M., Dorrington, M.A. und Thomas, L.** Tar guideline: A standard method for measurement of tars and particles in biomass producer gases. *Proceedings 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Amsterdam, the Netherlands.* 2002, S. 19-22.
- [30] **Demirbas, A.** Relationship between lignin contents and fixed carbon contents of biomass samples. *Energy Conversion and Management.* 2003, Bd. 44, S. 1481-1486.
- [31] **Czekaj, I., Loviat, F., Raimondi, F., Wambach, J., Biollaz, S. und Wokaun, A.** Charakterisation of surface processes at the Ni-based catalyst during the methanation of biomass-derived synthesis gas: X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Applied Catalysis A.* 2007, Bd. 329, S. 68-78.
- [32] **Kaltschmitt, Martin und Hartmann, Hans.** *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren.* Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 2001. ISBN: 3-540-64853-4.
